

# 冶金物理化学 教程



郭汉杰 编著

YEJIN  
WULI  
HUAXUE  
JIAOCHENG

冶金工业出版社



YEJIN WULI HUAXUE JIAOCHENG

ISBN 7-5024-3524-7



9 787502 435240 >

ISBN 7-5024-3524-7

TF · 653 定价 30.00 元

# 冶金物理化学教程

郭汉杰 编著

北 京

冶 金 工 业 出 版 社

2004

## 内 容 简 介

本书共分三部分。第一部分为冶金物理化学基础(针对本科生而写),第二部分为现代冶金物理化学理论(针对研究生而写),第三部分为冶金物理化学应用(针对学生理解和掌握冶金物理化学在钢铁冶金过程中的应用及企业工程技术人员的业务的提高而写)。

本书可供大中专院校的学生和教师阅读,也可供研究院所的科研技术人员以及实践中的企业工程技术人员作为教科参考书。

## 图书在版编目(CIP)数据

冶金物理化学教程/郭汉杰编著. —北京:冶金工业出版社,2004.8

ISBN 7-5024-3524-7

I. 冶… II. 郭… III. 冶金—物理化学—教材  
IV. TF01

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 047628 号

出版人 曹胜利 (北京沙滩嵩祝院北巷 39 号,邮编 100009)

责任编辑 杨盈园 美术编辑 王耀忠

责任校对 杨 力 李文彦 责任印制 李玉山

北京百善印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2004 年 8 月第 1 版,2004 年 8 月第 1 次印刷

787mm×1092mm 1/16; 16.5 印张;387 千字;251 页;1—2000 册

30.00 元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100711) 电话:(010)65289081

(本社图书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)



# 前 言

该书是作者根据十多年来在北京科技大学冶金学院给钢铁冶金专业的本科生、硕士研究生和博士研究生讲授“冶金物理化学”课程的讲稿而编写的。在讲授过程中,作者针对学生对冶金物理化学课程学习和理解的特点,积累了一定的经验。该书突出了冶金物理化学的重点和难点。其内容分为冶金物理化学基础(针对本科生)、现代冶金物理化学理论(针对研究生)和冶金物理化学应用(针对学生理解和掌握冶金物理化学在钢铁冶金过程中的应用及企业工程技术人员的业务提高)三部分。由于本书是教科书,因此与一般的教学参考书有所区别,强调的是基础理论,在内容上尽量简化和通俗易懂,在公式的推导上尽量详细完整,便于读者理解和自学。

必须指出,本书中的一些数学公式是由作者推导的,殷切希望读者提出宝贵意见和建议。

在本书编写过程中,得到北京科技大学冶金学院卢惠民博士、张鉴教授等的大力支持及有关老师和同仁的启发,在出版过程中得到北京科技大学教材处的资助,才使本书顺利出版,在此一并表示诚挚的谢意!

作 者

2004 年 6 月

# 目 录

## 第一篇 冶金物理化学基础

第一章 绪论	3
1.1 冶金物理化学的研究范围	3
1.1.1 冶金过程与冶金过程基础理论	3
1.1.2 冶金热力学	3
1.2 冶金动力学的研究范围	4
1.2.1 冶金动力学	4
1.3 冶金动力学与冶金热力学的研究目的	4
第二章 冶金过程化学反应的吉布斯自由能 $\Delta G$ 、 $\Delta G^\circ$	5
2.1 几个基本公式	5
2.1.1 体系中组元 $i$ 的自由能	5
2.1.2 $\Delta G$ 与 $\Delta G^\circ$ ——化学反应等温方程式	6
2.1.3 Van't Hoff 等压方程式	7
2.2 用积分法计算 $\Delta_f G^\circ$ 及 $\Delta_r G^\circ$	8
2.2.1 定积分法	8
2.2.2 不定积分法	9
2.2.3 由物质的标准生成吉布斯自由能 $\Delta_f G^\circ$ 及标准溶解吉布斯自由能 $\Delta_{sol} G^\circ$ , 求化学反应的 $\Delta_r G^\circ$	11
2.2.4 由 $K^\circ$ 求 $\Delta_r G^\circ$	11
2.2.5 由电化学反应的电动势求 $\Delta_r G^\circ$	12
2.2.6 由吉布斯自由能函数求 $\Delta_r G^\circ$	13
2.2.7 由 $\Delta_r G^\circ$ 与 $T$ 的多项式求二项式	15
2.3 $\Delta G^\circ \sim T$ 图及其应用(Ellingham 图)	15
2.3.1 Ellingham 图的热力学特征	15
2.3.2 用 $\Delta G^\circ$ 判断化学反应的方向及其局限性	19
2.3.3 Richardson 图— $p_{O_2}$ 标尺	20
2.3.4 Jeffes 图— $\frac{p_{CO}}{p_{CO_2}}$ 标尺	22

2.4 $\Delta G^\ominus$ 在冶金中的应用 .....	24
2.4.1 高炉内还原反应的热力学分析 .....	24
2.4.2 转炉中元素氧化的热力学 .....	26
<b>第三章 真实溶液 .....</b>	<b>28</b>
3.1 二元系中组元的活度 .....	28
3.1.1 拉乌尔定律 .....	28
3.1.2 亨利定律 .....	28
3.1.3 拉乌尔定律和亨利定律的比较 .....	28
3.2 活度标准态与参考态 .....	31
3.2.1 活度选取标准态的必要性 .....	31
3.2.2 选择活度标准态的条件 .....	32
3.2.3 活度的参考态 .....	32
3.3 不同标准态活度之间的关系 .....	35
3.3.1 活度之间关系 .....	35
3.3.2 活度系数之间关系 .....	37
3.3.3 $\gamma_i^j$ 的物理意义 .....	38
3.4 标准溶解吉布斯自由能 $\Delta_{\text{sol}} G^\ominus$ .....	39
3.4.1 溶液中的 $[i]$ 以纯物质 $i$ 为标准态 .....	39
3.4.2 溶液中的 $[i]$ 的标准态为亨利标准态 .....	39
3.4.3 溶液中的 $[i]$ 标准态为1%溶液标准态 .....	40
3.5 多元系溶液中活度系数——Wagner模型 .....	41
3.6 正规溶液 .....	42
3.6.1 混合过程吉布斯自由能变化 .....	42
3.6.2 正规溶液的定义与性质 .....	43
3.6.3 正规溶液的其他性质 .....	44
3.6.4 三元正规溶液的热力学性质 .....	45
3.7 冶金炉渣溶液 .....	46
3.7.1 熔渣的化学特性 .....	46
3.7.2 熔渣的结构理论 .....	49
3.7.3 熔渣的等活度线 .....	54
3.8 二元系组元活度系数的实验测定与计算 .....	56
3.8.1 二元系组元活度的实验测定 .....	56
3.8.2 二元系组元活度系数的计算 .....	56
<b>第四章 相图 .....</b>	<b>61</b>
4.1 二元系相图基本类型 .....	61

4.1.1 几个定律.....	61
4.1.2 二元系相图基本类型.....	61
4.2 三元系相图.....	65
4.2.1 三元系浓度三角形的性质.....	65
4.2.2 简单共晶型三元系相图.....	69
4.2.3 具有一个稳定二元化合物的三元系相图.....	71
4.2.4 具有一个二元不稳定化合物的三元系相图.....	72
4.3 相图的基本规则.....	76
4.3.1 相区邻接规则.....	76
4.3.2 相界线构筑规则.....	78
4.3.3 复杂三元系二次体系副分规则.....	78
4.3.4 切线规则.....	81
4.3.5 阿尔蒙德规则(罗策印规则).....	82
4.3.6 零变点判断规则.....	82
4.4 相图正误的判断.....	83
4.4.1 用相律判断.....	83
4.4.2 用相图构造规则判断.....	84
4.4.3 应用热力学数据判断.....	85

## 第二篇 现代冶金物理化学理论

第一章 溶液的热力学性质 .....	89
1.1 溶液及其热力学量.....	89
1.1.1 偏摩尔量与集合量.....	90
1.1.2 混合偏摩尔自由能与混合自由能.....	90
1.1.3 过剩自由能.....	91
1.1.4 偏摩尔自由能的增量.....	91
1.2 溶液偏摩尔量关系式.....	92
1.2.1 吉布斯—杜亥姆方程.....	92
1.2.2 偏摩尔量的求法.....	92
1.2.3 其他的偏摩尔量与摩尔量的关系式.....	93
1.3 各类溶液的热力学特征.....	94
1.3.1 理想溶液.....	94
1.3.2 实际溶液.....	95
1.3.3 稀溶液.....	96
1.3.4 规则溶液.....	98

第二章 溶液的统计热力学模型 .....	100
2.1 混合过程基本方程与拟晶格模型 .....	100
2.1.1 几点假设 .....	100
2.1.2 构型能 .....	101
2.1.3 混合过程基本方程 .....	102
2.1.4 统计热力学常用的几种排列方式 .....	102
2.2 拟晶态模型下的几种溶液的统计模型 .....	103
2.2.1 理想溶液 .....	103
2.2.2 规则溶液 .....	104
2.2.3 稀溶液 .....	107
2.3 溶液的拟化学模型 .....	108
2.3.1 基本假设[古根海姆(Guggenheim)] .....	108
2.3.2 拟化学模型的基本方程 .....	108
第三章 铁液中溶质的相互作用参数 .....	113
3.1 相互作用参数 .....	113
3.1.1 二元系和三元系活度系数的关系——Chipman 定浓度相互作用参数 .....	113
3.1.2 瓦格纳一次相互作用参数式与 L—E 高次相互作用系数 .....	114
3.2 相互作用系数的意义 .....	116
3.2.1 物理化学意义 .....	116
3.2.2 统计热力学意义 .....	116
3.2.3 相互作用系数的几何意义 .....	118
3.3 相互作用系数与原子序数的关系 .....	118
3.4 温度对相互作用参数的影响 .....	119
第四章 铁液中溶质的活度系数 .....	121
4.1 Darken 二次型与规则溶液模型 .....	121
4.1.1 铁系二元系的特点 .....	121
4.1.2 区域 II 的特点 .....	123
4.1.3 Darken 二次型 .....	125
4.2 三元系 $\lg \gamma_i$ 的计算 .....	125
4.3 Darken 二次型与 Wagner 方程比较 .....	127
第五章 熔渣的热力学模型(I)——经典热力学模型 .....	130
5.1 离子理论——Masson 模型 .....	130
5.1.1 基本假设 .....	130

5.1.2 热力学模型 .....	131
5.1.3 Masson 模型的应用 .....	134
5.1.4 Masson 模型的不足之处 .....	134
5.2 共存理论模型 .....	134
5.2.1 理论依据 .....	134
5.2.2 共存理论模型及应用 .....	136
<b>第六章 熔渣的热力学模型(II)——统计热力学模型</b> .....	139
6.1 Flood 模型 .....	139
6.1.1 发展背景 .....	139
6.1.2 基本假设 .....	140
6.1.3 数学模型 .....	140
6.2 柯热乌罗夫(Кожеуров)规则离子溶液模型 .....	141
6.2.1 基本假设 .....	141
6.2.2 二元氧化物渣系的数学模型 .....	142
6.2.3 多元系熔渣数学模型 .....	143
6.2.4 多元系规则溶液模型 .....	143
6.3 Lumsden 规则分子溶液模型 .....	145
6.3.1 基本假设 .....	145
6.3.2 多元系的规则分子溶液模型 .....	145
6.3.3 $\alpha'_{ij}$ 的求法 .....	145
<b>第七章 多相多元系平衡计算</b> .....	149
7.1 几个基本问题 .....	149
7.1.1 独立反应数 .....	149
7.1.2 反应进度 $\epsilon_i$ (Extent of Reaction) .....	150
7.2 化学平衡法 .....	151
7.2.1 热力学原理 .....	151
7.2.2 Newton—Raphson 法 .....	152
7.3 最小自由能法(White 法) .....	154
7.3.1 热力学原理 .....	155
7.3.2 Lagrange 特定乘子法 .....	155
7.3.3 RAND 法 .....	157
<b>第八章 冶金反应动力学的基本问题</b> .....	159
8.1 反应速度常数与平衡常数的关系 .....	159
8.2 反应的活化能与反应热的关系 .....	159

8.3 稳态与准稳态近似原理 .....	161
8.3.1 问题的提出 .....	161
8.3.2 曲线 B 的形状与速率常数的关系 .....	163
8.3.3 稳态和准稳态 .....	164
8.3.4 稳态和准稳态的应用 .....	164
8.4 耦合反应与局部平衡 .....	165
8.4.1 耦合反应 .....	165
8.4.2 局部平衡—Turkdogan 实验 .....	166
<b>第九章 液—液相反反应动力学</b> .....	167
9.1 问题的提出 .....	167
9.2 瞬态限制性环节的确定 .....	168
9.2.1 问题的提出 .....	168
9.2.2 各扩散环节的最大扩散速率 .....	168
9.3 一段时间内的限制性环节的确定——(氧化锰被 Si 还原过程) .....	171
9.3.1 反应机理与限制环节确定方法 .....	171
9.3.2 理论模型 .....	172
 <b>第三篇 冶金物理化学的应用</b>	
<b>第一章 冶金过程气体与凝聚相间的反应</b> .....	179
1.1 化合物分解 .....	179
1.1.1 分解压 .....	179
1.1.2 分解反应的优势区图(Predominance area diagram) .....	183
1.1.3 化合物的开始分解温度与沸腾温度 .....	184
1.1.4 氧化物分解原则 .....	185
1.2 固体氧化物的间接还原 .....	186
1.2.1 固体还原剂对氧化物还原的热力学原理 .....	186
1.2.2 气体(CO, H <sub>2</sub> )还原剂对氧化物还原的热力学 .....	188
1.2.3 CO 还原氧化铁的平衡图(叉子曲线) .....	190
1.2.4 H <sub>2</sub> 还原氧化铁的平衡 .....	190
1.2.5 固体氧化物间接还原动力学——氧化铁还原的一界面模型 .....	191
1.3 固体氧化物直接还原 .....	194
1.3.1 直接还原热力学 .....	194
1.3.2 直接还原反应的机理 .....	195
1.3.3 C 的气化反应 .....	196
1.3.4 直接还原反应的平衡图(%CO)-T .....	196

1.3.5 氧化铁直接还原平衡图 .....	198
<b>第二章 气体与金属熔体、熔渣反应 .....</b>	<b>200</b>
2.1 气体在金属中溶解热力学 .....	200
2.2 气体在熔渣中的溶解 .....	203
<b>第三章 金属液与熔渣间的氧化—还原反应 .....</b>	<b>207</b>
3.1 熔渣内氧化物的还原热力学 .....	207
3.2 钢液中元素氧化精炼的热力学及动力学原理 .....	209
3.2.1 直接氧化和间接氧化 .....	209
3.2.2 元素氧化的热力学条件 .....	211
3.2.3 元素氧化过程动力学 .....	212
3.3 碳的氧化反应 .....	216
3.3.1 碳的氧化反应热力学 .....	216
3.3.2 碳氧反应热效应 .....	217
3.4 Cr, V, Nb, W 的氧化 .....	219
3.5 炼钢过程脱磷原理 .....	221
3.6 炼钢过程脱硫热力学 .....	225
3.7 脱氧 .....	228
3.7.1 脱氧方法及脱氧产物 .....	229
3.7.2 脱氧剂用量计算 .....	232
3.7.3 钢液的碱土金属处理及真空处理 .....	234
3.7.4 脱氧时钢液中氧的极低值 .....	237
<b>第四章 应用实例 .....</b>	<b>240</b>
4.1 奥氏体不锈钢冶炼过程热力学分析 .....	240
4.1.1 奥氏体不锈钢冶炼发展的三个阶段 .....	240
4.1.2 不锈钢冶炼过程热力学 .....	241
4.1.3 各种新的不锈钢冶炼工艺简介 .....	243
4.2 铁水同时脱 S 脱 P 的物理化学模型 .....	244
<b>参考文献 .....</b>	<b>251</b>



# 第一篇 冶金物理化学基础

学习冶金物理化学,必须重视冶金物理化学的基础,特别要重点注意以下两个方面:

第一是几个基本概念的理解,其中包括:

(1)标准态:1)气体的标准态与气体组元的表达方式;2)液体中组元的标准态的选择(一般地,金属熔体中的组元选1%标准态,而炉渣中组元一般选纯物质为标准态)。

(2)活度:1)准确理解三种标准态下的活度的定义;2)熟练掌握三种标准态下的活度之间的关系,活度系数之间的关系;3)特别注意在特殊情况下(如浓度趋于0和浓度趋于1或100)的活度系数之间的关系;4) $\gamma_i^0$ 的物理意义。

(3)等温方程式:1)等温方程式是冶金物理化学的核心,必须熟练掌握其来源;2)深刻理解 $\Delta G$ 、 $\Delta G^0$ 的区别和联系。

第二是几个基本模型,其中包括:

(1)稀溶液、理想溶液、规则溶液:1)稀溶液的定义、范围;2)稀溶液中组元的活度、活度系数。

(2)多元系铁溶液中组元的活度计算方法——Wagner模型;

(3)多元系炉渣溶液中组元的活度计算方法——离子理论、分子理论。



# 第一章 绪 论

## 1.1 冶金物理化学的研究范围

### 1.1.1 冶金过程与冶金过程基础理论

冶金过程可以用如图 1-1-1 流程图表示。

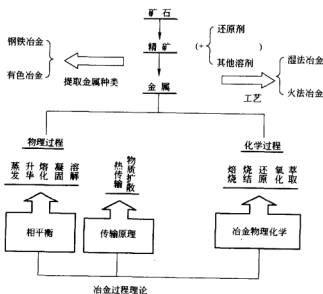


图 1-1-1 冶金过程基本流程图

可以看出,冶金过程理论是由金属学(相平衡),传输原理和冶金物理化学组成。

### 1.1.2 冶金热力学

利用化学热力学原理,研究冶金中反应的可能性(反应方向)(理论依据 $-\Delta G$ );确定冶金反应过程的最大产率(反应限度)(理论依据 $-\Delta G^0$ );找出控制反应过程的基本参数( $T, P, C_i$ )。

冶金热力学的局限性:所确定的冶金过程的条件是必要的,但不是充分的。

## 1.2 冶金动力学的研究范围

### 1.2.1 冶金动力学

利用化学动力学与传输原理,研究冶金过程的机理;确定各基元过程及总过程的速率;找出反应过程的限制环节。

冶金动力学的作用:提供了冶金反应过程研究内容的完备性,提供了反应的充分性条件。

### 1.3 冶金动力学与冶金热力学的研究目的

冶金动力学与冶金热力学的研究目的为:

- (1)改进冶金工艺,提高产品质量,扩大品种,增加产量。
- (2)探索新的流程,提供理论依据。

## 第二章 冶金过程化学反应的吉布斯自由能 $\Delta G$ 、 $\Delta G^\ominus$

### 2.1 几个基本公式

#### 2.1.1 体系中组元 $i$ 的自由能

##### 2.1.1.1 理想气体的吉布斯自由能

在一个封闭的多元理想气体组成的气相体系中,存在组元  $1, 2, \dots, i, \dots$ , 则其中任一组元  $i$  的吉布斯自由能为

$$G_i = G_i^\ominus + RT \ln p_i \quad (1-2-1)$$

此式可由  $dG = VdP - SdT$  方程式在等温下证明。

式中  $p_i$ ——无量纲压强(注:冶金物理化学中对数里边的压强  $p_i$  都是无量纲压强,例如平衡常数  $K^\ominus$  中出现的压强):

$$p_i = \frac{p'_i}{p^\ominus} \quad (1-2-2)$$

式中  $p'_i$ —— $i$  组分气体的实际压强, Pa;

$p^\ominus$ ——标准压强, Pa, 也即  $1.01325 \times 10^5$  Pa。

应该注意的是,高温冶金过程中的气体由于压强比较低,都可以近似看作理想气体。

##### 2.1.1.2 液相体系中组元 $i$ 的吉布斯自由能

在多元液相体系中,存在组元  $1, 2, \dots, i, \dots$ , 则其中任一组元  $i$  的吉布斯自由能为

$$G_i = G_i^\ominus + RT \ln a_i$$

式中  $a_i$ ——组元的活度,其标准态的确定原则是:

若  $i$  在铁液中,选 1% 溶液为标准态,其中的浓度为质量分数, %;

若  $i$  在熔渣中,选纯物质为标准态,其中的浓度为摩尔分数,  $x_i$ ;

若  $i$  是铁溶液中的组元铁,在其他组元浓度很小时,组元铁的活度定义为 1。

##### 2.1.1.3 固相体系中组元 $i$ 的吉布斯自由能

在多元固相体系中,存在组元  $1, 2, \dots, i, \dots$ , 则其中任一组元  $i$  的吉布斯自由能为

$$G_i = G_i^\circ + RT \ln a_i$$

式中  $a_i$ ——固相体系中组元的活度,其确定原则是:

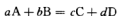
若体系是固溶体,则  $i$  在固溶体中的活度选纯物质为标准态,其中的浓度为摩尔分数,  $x_i$ ;

若体系是共晶体,则  $i$  在共晶体中的活度定义为 1;

若体系是纯固体  $i$ ,则其活度定义为 1。

### 2.1.2 $\Delta G$ 与 $\Delta G^\circ$ ——化学反应等温方程式

对以下化学反应



则反应前后的吉布斯自由能的变化

$$\begin{aligned} \Delta G &= (cG_C + dG_D) - (aG_A + bG_B) \\ &= c(G_C^\circ + RT \ln a_C) + d(G_D^\circ + RT \ln a_D) \\ &\quad - a(G_A^\circ + RT \ln a_A) - b(G_B^\circ + RT \ln a_B) \\ &= [(cG_C^\circ + dG_D^\circ) - (aG_A^\circ + bG_B^\circ)] + RT \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \\ &= \Delta G^\circ + RT \ln Q \end{aligned} \quad (1-2-3)$$

$\Delta G$  有三种情况:

(1)  $\Delta G > 0$ , 以上反应不可以自动进行;

(2)  $\Delta G < 0$ , 以上反应可以自动进行;

(3)  $\Delta G = 0$ , 以上反应达到平衡, 此时

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ \quad (1-2-4)$$

式(1-2-3)、式(1-2-4)叫化学反应的等温方程式。

上述三种情况中的第一、二种情况可解释为:  $\Delta G$  是反应产物与反应物的自由能的差, 表示反应的方向, 或反应能否发生的判据:

$$Q = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$$

表示任意时刻(不平衡状态)的压强商或活度商。

第三种情况可解释为:  $\Delta G^\circ$  是反应产物与反应物处于标准态时自由能的差, 表示反应的限度, 是反应平衡态的度量;

在  $\Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ$  中, 左边的  $\Delta G^\circ$  是反应在标准态时产物的自由能与反应物的自由能的差。  $\Delta G^\circ$  的计算方法, 可以通过查热力学数据表, 由各组元的  $\Delta G_i^\circ = a_i - b_i T$  求得;

但右边项表示的是平衡态,  $K^\ominus$  是反应的平衡常数, 通常亦可用  $K$  表示:

$$K^\ominus = \frac{a_C^d a_D^d}{a_A^a a_B^b}$$

式中, 组元 A、B、C、D 有三种情况:

(1) 若组元是固态时,  $a_i = 1$  ( $i = A, B, C, D$ );

(2) 若组元是气态时,  $a_i = P_i$ , 而  $P_i$  是组元  $i$  的无量纲分压;

(3) 若组元在液态中,  $a_i$  表示组元  $i$  的活度。通常活度有 3 种标准态, 而在一般情况下, 若  $i$  在金属溶液中, 组元  $i$  的活度的标准态选 1%; 若  $i$  在炉渣中, 则选纯物质为标准态。

注:  $\Delta G$  的表达式中,  $\Delta G^\ominus$  是  $\Delta G$  的主要部分, 常用  $\Delta G^\ominus$  的值近似代替  $\Delta G$ , 对化学反应进行近似分析, 以判断化学反应进行的可能性。

### 2.1.3 Van't Hoff 等压方程式

对一个化学反应, 各热力学参数之间, 可根据吉布斯-亥姆霍兹方程 (Gibbs-Helmholtz)

$$\left[ \frac{\partial \left( \frac{\Delta G^\ominus}{T} \right)}{\partial T} \right]_p = - \frac{\Delta H^\ominus}{T^2}$$

得出, 在等压下将等温方程式  $\Delta G^\ominus = -RT \ln K^\ominus$  代入, 得

$$\frac{d \ln K^\ominus}{dT} = \frac{\Delta H^\ominus}{RT^2} \quad (1-2-5)$$

这即是 Van't Hoff 等压方程式的微分式。若上式的  $\Delta H^\ominus$  为常数, 可以得出积分式如下:

$$\ln K^\ominus = - \frac{\Delta H^\ominus}{RT} + B \quad (1-2-6)$$

或

$$\ln K^\ominus = - \frac{A}{T} + B \quad (1-2-7)$$

式中  $B$ ——不定积分常数;

$A$ ——常数。

式 1-2-6 两边同乘  $-RT$ , 亦可改变为

$$-RT \ln K^\ominus = \Delta H^\ominus - BRT$$

式中 左边—— $\Delta G^\ominus$ ;

右边—— $\Delta H^\ominus$  常数, 用  $a$  表示;

$BRT$ ——常数用  $b$  表示。

则得

$$\Delta G^\ominus = a - bT$$

这即是化学反应的自由能与温度的二项式,对一般反应,可以查热力学手册得到。

## 2.2 用积分法计算 $\Delta_f G^\circ$ 及 $\Delta_r G^\circ$

### 2.2.1 定积分法

由吉尔霍夫(Kirchhoff)定律

$$\left[ \frac{\partial(\Delta H_T^\circ)}{\partial T} \right]_p = \Delta C_p \quad (1-2-8)$$

在等压  $p$  的情况下,有

$$\begin{aligned} d(\Delta H_T^\circ) &= \Delta C_p dT \\ \frac{d(\Delta H_T^\circ)}{T} &= \frac{\Delta C_p}{T} dT \end{aligned}$$

即

$$dS_T^\circ = \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

可得

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p dT \quad (1-2-9)$$

及

$$\Delta S_T^\circ = \Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (1-2-10)$$

由

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T \Delta S_T^\circ$$

得

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T \Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (1-2-11)$$

其中,等压热容可查热力学数据表,表示如下

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c' \frac{1}{T} \quad (1-2-12)$$

将式 1-2-12 代入式 1-2-11 中积分,并整理得:

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T \Delta S_{298}^\circ + T(\Delta a M_0 + \Delta b M_1 + \Delta c M_2 + \Delta c' M_{-2}) \quad (1-2-13)$$

其中

$$M_0 = \ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1$$

$$M_1 = \frac{(T - 298)^2}{2T}$$



$$M_2 = \frac{1}{6} \left[ T^3 + \frac{2 \times 298^3}{T} - 3 \times 298^2 \right]$$

$$M_{-2} = \frac{(T-298)^2}{2 \times 298^2 \times T^2}$$

式中,  $M_0, M_1, M_2, M_{-2}$  均可由手册查出。

式 1-2-13 称为捷姆金—席瓦尔兹曼 (Темкин—Шварцман) 公式。

## 2.2.2 不定积分法

由吉布斯—亥姆霍兹 (Gibbs—Helmholtz) 方程  $\left[ \frac{\partial \left( \frac{\Delta G_T^\circ}{T} \right)}{\partial T} \right]_p = -\frac{\Delta H_T^\circ}{T^2}$

可得

$$d\left(\frac{\Delta G_T^\circ}{T}\right) = -\frac{\Delta H_T^\circ}{T^2} dT \quad (1-2-14)$$

对式 1-2-14 进行不定积分

$$\frac{\Delta G_T^\circ}{T} = -\int \frac{\Delta H_T^\circ}{T^2} dT + I \quad (1-2-15)$$

而  $\Delta H_T^\circ = \int \Delta C_p dT = \Delta H_0 + \Delta aT + \frac{\Delta b}{2}T^2 + \frac{\Delta c}{6}T^3 - \frac{\Delta c'}{2T} \quad (1-2-16)$

将式 1-2-16 代入式 1-2-15, 得

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_0 - \Delta aT \ln T - \frac{\Delta b}{2}T^2 - \frac{\Delta c}{6}T^3 - \frac{\Delta c'}{2T} + IT \quad (1-2-17)$$

式中,  $\Delta H_0$  及  $I$  为积分常数, 由以下方法确定:

(1) 用  $T=298\text{K}$  时已知的  $\Delta H_{298}^\circ$  值, 通过式 1-2-16 可以求出  $\Delta H_0$ ;

(2) 用  $T=298\text{K}$  时已知的  $\Delta H_{298}^\circ$  值与已知的  $\Delta S_{298}^\circ$  求出  $\Delta G_{298}^\circ$ , 用 (1) 中求出的  $\Delta H_0$  代入式 1-2-17, 可求出  $I$ 。

**例 1-2-1** 求反应  $2\text{Fe}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} = 2\text{FeO}_{(s)}$  的  $\Delta_r G^\circ$  与  $T$  的关系式及二项式。

已知:  $C_{p_{\text{FeO}}} = 50.80 + 8.164 \times 10^{-3}T - 3.309 \times 10^5 T^{-2} \quad (298 \sim 1650\text{K})$

$$C_{p_{\text{O}_2}} = 29.96 + 4.18 \times 10^{-3}T - 1.67 \times 10^6 T^{-2} \quad (298 \sim 3000\text{K})$$

$$C_{p_{\text{Fe}}} = 17.49 + 24.77 \times 10^{-3}T \quad (298 \sim 1033\text{K})$$

$$\Delta_f H_{298, \text{FeO}}^\circ = -272.04 \text{ kJ/mol}; \Delta_f H_{298, \text{Fe}}^\circ = 0 \text{ kJ/mol}; \Delta_f H_{298, \text{O}_2}^\circ = 0 \text{ kJ/mol}$$

$$S_{298, \text{FeO}}^\circ = 60.75 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}; S_{298, \text{Fe}}^\circ = 27.15 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}; S_{298, \text{O}_2}^\circ = 205.04 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$$

解:

(1)用不定积分法:

$$\Delta H_{298}^{\circ} = \sum_i \nu_i \Delta_f H_{298,i}^{\circ} = -544.08 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S_{298}^{\circ} = \sum_i \nu_i \Delta_f S_{298,i}^{\circ} = -137.48 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$$

$$\Delta G_{298}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - 298 \Delta S_{298}^{\circ} = -502983 \text{ J/mol}$$

$$\Delta C_p = 36.66 - 36.496 \times 10^{-3} T - 4.948 \times 10^5 T^{-2} \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$$

即  $\Delta a = 36.66$ ;  $\Delta b = -36.496 \times 10^{-3}$ ;  $\Delta c = 0$ ,  $\Delta c' = -4.948 \times 10^5$ 

将以上数据代入式 1-2-16, 可计算得  $\Delta H_0^{\circ} = -555060$ , 将  $\Delta G_{298}^{\circ}$ 、 $\Delta H_0^{\circ}$  及  $\Delta a$ 、 $\Delta b$ 、 $\Delta c'$  代入式 1-2-17 可计算得:  $I = 375$ , 所以

$$\Delta_r G^{\circ} = -555060 - 36.66 T \ln T + 18.25 \times 10^{-3} T^2 + 2.47 \times 10^5 T^{-1} + 375 T$$

(2)求  $\Delta_r G^{\circ}$  与  $T$  的二项式用回归分析法, 对  $y = ax + b$ 

$$a = \frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum (x_i - \bar{x})^2} \quad (1-2-18)$$

$$b = \bar{y} - a \bar{x} \quad (1-2-19)$$

相关系数

$$r = \frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2 \sum (y_i - \bar{y})^2}} \quad (1-2-20)$$

用以上的计算得的  $\Delta_r G_T^{\circ}$  与  $T$  的关系式, 每间隔 100K 取得一值, 得表 1-2-1。

表 1-2-1 计算的  $\Delta_r G_T^{\circ}$  与  $T$  的值

分 项	$T_i$	$\Delta_r G_{T_i}^{\circ}$
1	298	-502983.0
2	398	-489645.8
3	498	-476672.9
4	598	-464035.3
5	698	-451624.9
6	798	-439361.7
7	898	-427184.3
8	998	-415044.1

计算得:

$$\bar{T} = 648$$

$$\overline{\Delta_r G_T^{\circ}} = -458319.0$$

将以上数据代入式 1-2-18、式 1-2-19、式 1-2-20, 得  $a = 66.16$ ,  $b = -262690$ ,  $r = 0.9999$ 。

所以,  $\Delta_f G_T^\circ = -262690 + 66.16T$ 。

### 2.2.3 由物质的标准生成吉布斯自由能 $\Delta_f G^\circ$ 及标准溶解吉布斯自由能 $\Delta_{\text{sol}} G^\circ$ , 求化学反应的 $\Delta_r G^\circ$

$\Delta_f G^\circ$  定义: 恒温下, 由标准大气压 ( $p^\circ$ ) 下的最稳定单质生成标准大气压 ( $p^\circ$ ) 1 mol 某物质时反应的自由能差。

注意以下几点:

(1) 稳定单质的  $\Delta_f G^\circ = 0$ ;

(2) 手册上给出的一般为化合物在 298K 时的标准生成自由能  $\Delta_f G_{298}^\circ$ 。

$\Delta_{\text{sol}} G^\circ$  定义: 恒温下, 某一元素 M 溶解在溶剂中, 形成 1% (质量) 的溶液时自由能的变化。一般为

$$M = [M]_{1\%(\text{质量})} \quad \Delta_{\text{sol}} G_M^\circ = a - bT$$

用  $\Delta_f G^\circ$  及  $\Delta_{\text{sol}} G^\circ$  计算  $\Delta_r G^\circ$  的通式如下:

$$\Delta_r G^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f G_i^\circ \quad (\text{或 } \Delta_{\text{sol}} G_i^\circ) \quad (1-2-21)$$

式中,  $\nu_i$  为化学反应方程式中反应物  $i$  或产物  $i$  的计量系数, 若  $i$  代表反应物, 则  $\nu_i$  为“-”; 若  $i$  代表产物, 则  $\nu_i$  为“+”(注: 以下类同)。

**例 1-2-2** 试计算反应  $2[C] + \frac{2}{3}Cr_2O_3(s) = \frac{4}{3}[Cr] + 2CO(g)$  的  $\Delta_r G^\circ$  与  $T$  的关系

$$\text{已知: } C(s) = [C]_{1\%(\text{质量})} \quad \Delta_{\text{sol}} G_C^\circ = 22590 - 42.26T$$

$$Cr(s) = [Cr]_{1\%(\text{质量})} \quad \Delta_{\text{sol}} G_{Cr}^\circ = 19250 - 46.86T$$

$$2Cr(s) + \frac{3}{2}O_2(g) = Cr_2O_3(s) \quad \Delta_f G_{Cr_2O_3}^\circ = -1120260 + 255.44T$$

$$C(s) + \frac{1}{2}O_2(g) = CO(g) \quad \Delta_f G_{CO}^\circ = -116315 - 83.89T$$

解: 由式 1-2-21, 得

$$\Delta_r G^\circ = \frac{4}{3}\Delta_{\text{sol}} G_{Cr}^\circ + 2\Delta_f G_{CO}^\circ - 2\Delta_{\text{sol}} G_C^\circ - \frac{2}{3}\Delta_f G_{Cr_2O_3}^\circ = 494697 - 316.03T \text{ (J/mol)}$$

### 2.2.4 由 $K^\circ$ 求 $\Delta_r G^\circ$

由等温方程式  $\Delta_r G_\theta = -RT \ln K^\circ$ , 可由几个温度下的  $K^\circ$  求出  $\Delta_r G^\circ$  与  $T$  的关系。

**例 1-2-3** 实验测得反应  $Nd_2O_3 \cdot S(s) = 2[Nd] + 2[O] + [S]$

$$1823K \quad K_{1823}^\circ = 9.33 \times 10^{-16}$$

$$1873K \quad K_{1873}^\circ = 1.29 \times 10^{-14}$$

$$1933K \quad K_{1933}^\circ = 1.62 \times 10^{-13}$$

求  $\Delta_r G^\ominus$  与  $T$  的关系式

解:用最小二乘法求  $\lg K^\ominus$  与  $\frac{1}{T}$  的关系式

由已知数据,求得

$$\frac{1}{T_1} = 5.49 \times 10^{-4}; \frac{1}{T_2} = 5.34 \times 10^{-4}; \frac{1}{T_3} = 5.17 \times 10^{-4}$$

所以  $\frac{1}{T_i} = 5.49 \times 10^{-4}$

$$\lg K_1^\ominus = 9.33 \times 10^{-16}; \lg K_2^\ominus = 1.29 \times 10^{-14}; \lg K_3^\ominus = 5.17 \times 10^{-13}$$

所以  $\overline{\lg K_i^\ominus} = 5.86 \times 10^{-14}$

$$\text{求出 } A = \frac{\sum \left[ \frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_i} \right] [\lg K_i^\ominus - \overline{\lg K_i^\ominus}]}{\sum \left[ \frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_i} \right]^2} = -70930$$

$$B = \overline{\lg K^\ominus} - A \frac{1}{T} = 23.91$$

$$r = 0.99$$

即  $\lg K^\ominus = -\frac{70930}{T} + 23.91$

由两边同乘以  $-2.303RT$ , 即得到:  $\Delta_r G^\ominus = 1358110 - 457.81T$ 。

## 2.2.5 由电化学反应的电动势求 $\Delta_r G^\ominus$

由热力学与电化学反应的关系式

$$\Delta_r G = -nFE$$

在标准状态或当参加反应的物质都是纯物质时  $\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus$ ,  $E = E^\ominus$ , 即

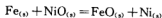
$$\Delta_r G^\ominus = -nFE^\ominus$$

式中  $n$  ——电化学反应得失电子的数目;

$F$  ——法拉第常数,  $96500 \text{C/mol}$ ;

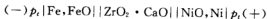
$E^\ominus$  ——标准电动势,  $\text{V}$ 。

例 1-2-4 用  $\text{CaO}$  稳定的  $\text{ZrO}_2$  固体电解质浓度电池计算



的  $\Delta_r G^\ominus \sim T$ , 并利用给出的  $\Delta_f G_{\text{FeO}}^\ominus$  数据求  $\Delta_f G_{\text{NiO}}^\ominus \sim T$ 。

已知: 电池设计如下



不同温度下  $E$  及  $\Delta_f G_{\text{FeO}}^\ominus$  可见表 1-2-2。

表 1-2-2 不同温度下的标准电位和自由能值

$T/\text{K}$	$E^\ominus/\text{mV}$	$\Delta_f G_{\text{FeO}}^\ominus/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
1023	260	-197650
1173	276	-187900
1273	286	-181250
1373	296	-174770
1473	301	-171460

解: 电池反应

(-)(氧化反应)  $\text{Fe}_{(\text{s})} + \text{O}^{2-} = \text{FeO}_{(\text{s})} + 2\text{e}^-$  (第二类电极, 金属表面覆盖一薄层该金属的难溶盐。)

(+)(还原反应)  $\text{NiO}_{(\text{s})} + 2\text{e}^- = \text{Ni}_{(\text{s})} + \text{O}^{2-}$

电池总反应  $\text{Fe}_{(\text{s})} + \text{NiO}_{(\text{s})} = \text{FeO}_{(\text{s})} + \text{Ni}_{(\text{s})}$

将不同温度  $E^\ominus$  代入, 即可得到不同温度  $\Delta_r G^\ominus$ , 再利用不同温度  $\Delta_r G^\ominus$  及  $\Delta_f G_{\text{FeO}}^\ominus$ , 求出不同温度  $\Delta_f G_{\text{NiO}}^\ominus$ , 用最小二乘法得:  $\Delta_f G_{\text{NiO}}^\ominus \sim T$ , 结果为

$$\Delta_f G_{\text{NiO}}^\ominus = -234630 + 85.23T$$

## 2.2.6 由吉布斯自由能函数求 $\Delta_r G^\ominus$

自由能函数的定义

定义:  $\frac{H_T^\ominus - H_R^\ominus}{T}$  为焓函数。

式中  $H_R^\ominus$ ——参考温度下物质的标准焓(如果为气态物质, 则  $H_R^\ominus$  为 0K 标准焓, 记为  $H_0^\ominus$ ;

如果为凝聚态物质, 则  $H_R^\ominus$  为 298K 标准焓, 记为  $H_{298}^\ominus$ )。

由  $G_T^\ominus = H_T^\ominus - TS_T^\ominus$

两边同时减去  $H_R^\ominus$ , 再同除以  $T$ , 得

$$\frac{G_T^\ominus - H_R^\ominus}{T} = \frac{H_T^\ominus - H_R^\ominus}{T} - S_T^\ominus \quad (1-2-22)$$

定义:  $\frac{G_T^\ominus - H_R^\ominus}{T}$  为自由能函数, 记为  $fef$ 。

利用自由能函数计算  $\Delta_r G^\ominus$

首先计算化学反应产物与反应物的自由能函数  $fef$  之差值, 即

$$\Delta fef = \sum_i \nu_i fef_i$$

$$\text{而} \quad \Delta fef = \Delta_r \left( \frac{G_T^\circ - H_R^\circ}{T} \right) = \frac{\Delta_r G_T^\circ}{T} - \frac{\Delta_r H_R^\circ}{T}$$

所以

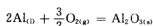
$$\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r H_R^\circ + T \Delta fef \quad (1-2-23)$$

注:当参加反应的物质既有气态又有凝聚态,将  $H_R^\circ$  统一到 298K。298K 与 0K 之间的自由能函数的换算公式为

$$\frac{G_T^\circ - H_{298}^\circ}{T} = \frac{G_T^\circ - H_0^\circ}{T} - \frac{H_{298}^\circ - H_0^\circ}{T} \quad (1-2-24)$$

此式一般用于将气态在 0K 的  $fef$  值换算成 298K 的  $fef$ 。

例 1-2-5 用吉布斯自由能函数法计算反应



的  $\Delta_r G_{1000\text{K}}^\circ$ 。

已知条件可见表 1-2-3 中数据。

表 1-2-3 各组元的热力学数据

物 质	$\frac{G_T^\circ - H_{298}^\circ}{T}$	$\Delta H_{298}^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{Al}_{(l)}$	-42.7	0
$\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$	-102.9	-1672
物 质	$\frac{G_T^\circ - H_0^\circ}{T}$	$H_{298}^\circ - H_0^\circ$
$\text{O}_2$	-212.12	8656.7

解:先将  $\text{O}_2$  的  $fef$  换算成 298K 时的  $fef$

$$\begin{aligned} \left( \frac{G_T^\circ - H_{298}^\circ}{T} \right)_{\text{O}_2} &= \left( \frac{G_T^\circ - H_0^\circ}{T} \right)_{\text{O}_2} - \left( \frac{G_{298}^\circ - H_0^\circ}{T} \right)_{\text{O}_2} \\ &= -212.12 - \frac{8656.7}{1000} \\ &= -220.67 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) \end{aligned}$$

所以

$$\begin{aligned} \Delta fef &= fef_{\text{Al}_2\text{O}_3} - 2fef_{\text{Al}_{(l)}} - \frac{3}{2}fef_{\text{O}_2} \\ &= -102.9 - 2(-42.7) - \frac{3}{2}(-220.78) \\ &= 313.67 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) \end{aligned}$$

故

$$\begin{aligned} \Delta_r G_T^\circ &= \Delta_r H_{298}^\circ + T \Delta fef \\ &= -1672 \times 1000 + 313.67 \times 1000 \\ &= -1358.33 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

### 2.2.7 由 $\Delta_r G^\ominus$ 与 $T$ 的多项式求二项式

实际上,在本章的开始,不管是定积分法还是不定积分法都可以求出化学反应的自由能与温度的关系的多项式,但是可以看出,事实上化学反应的自由能与温度的关系可以近似用线性关系代替,也就是二项式。

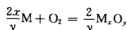
其步骤如下:

- (1) 对  $\Delta_r G^\ominus = A + BT + CT^2 + DT^3 + \dots$  形式的多项式;
- (2) 在一定温度的定义域内,合理选择  $n$  个温度点:  $T_1, T_2, \dots, T_n$ ;
- (3) 求出  $n$  个温度对应的自由能  $\Delta_r G_{T_1}^\ominus, \Delta_r G_{T_2}^\ominus, \dots, \Delta_r G_{T_n}^\ominus$ ;
- (4) 用最小二乘法,得出

$$\Delta_r G^\ominus = a + bT$$

### 2.3 $\Delta G^\ominus \sim T$ 图及其应用(Ellingham 图)

对元素  $M$  和氧的反应,可以写成如下标准反应形式(即所有元素都与  $1\text{mol O}_2$  反应):



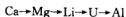
$$\begin{aligned}\Delta_r G^\ominus &= -RT \ln \frac{1}{\frac{p_{O_2}}{p^\ominus}} \\ &= RT \ln \frac{p_{O_2}}{p^\ominus} = RT \ln p_{O_2}\end{aligned}$$

为了比较各元素  $M$  与氧气反应生成氧化物的强弱, Ellingham 根据以上标准反应得到的  $\Delta_r G^\ominus$  与  $T$  的关系式,将所有元素与  $1\text{mol O}_2$  反应的  $\Delta_r G^\ominus \sim T$  画到一张图上,如图 1-2-1 所示。该图称为 Ellingham 图,或称  $\Delta_r G^\ominus \sim T$  图,或称氧势图。

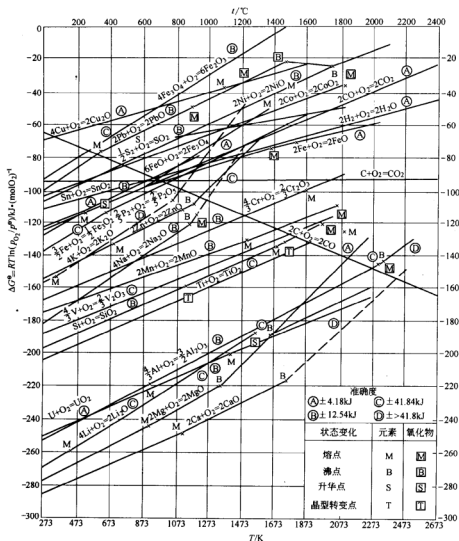
#### 2.3.1 Ellingham 图的热力学特征

从热力学原理来说,氧势图中所描述的化学反应有以下 2 个特点:

- (1) 直线位置越低,则氧化物  $M_xO_y$  越稳定,或该氧化物越难还原;
- (2) 同一温度下,几种元素同时与  $O_2$  相遇,则氧化顺序如图 1-2-1 上位置最低的元素最先氧化。例如:1073K,最易氧化的几个元素依次为:

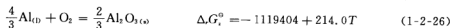


概括起来,氧势图 1-2-1 有如下热力学特征:

图 1-2-1 氧化物的  $\Delta G^\circ \sim T$  图 (Ellingham 图)

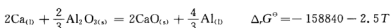
低位置的元素可将高位置元素形成的氧化物还原

例 1-2-6 1600K, Ca 可将  $\text{Al}_2\text{O}_3$  还原得 Al



式 1-2-25 减式 1-2-26 得





$$T=1600\text{K 时}, \Delta G = \Delta_r G^\circ + RT \ln I = \Delta_r G^\circ = -162840\text{J}$$

由于  $\Delta G$  小于零,这就从热力学原理上解释了为什么在氧势图上,低位置的元素可将高位置元素形成的氧化物还原。

### 特殊的线 ( $2\text{C} + \text{O}_2 = 2\text{CO}$ )

图上惟一的这条区别于其他线的特殊性,就在于它的斜率为负。这条线的存在,对利用化学反应从氧化物中提取金属元素具有重要意义。从热力学的角度看,它的重要性在于,原则上,只要能够升高温度,碳可以还原任何氧化物。从冶金工业的角度,可以想象,如果没有这条斜率为负值的线,就不会有今天的高炉炼铁。如果真正理解了氧势图的热力学原理,就会理解这一点。

这里讨论在一定的温度范围,碳还原氧化物的情况,如图 1-2-2 所示。

若划定了一个温度范围,则该线在图 1-2-1 形成了三个区域(例如在温度区间  $1000 \sim 2000\text{K}$ ):

(1)在 CO 的  $\Delta_r G^\circ$  与温度线之上的区域;

Fe、W、P、Mo、Sn、Ni、As 及 Cu 在此区域,在此温度范围内的区域,由于 CO 的  $\Delta_r G^\circ$  与温度的关系曲线在这些元素的氧化物之上,所以这些元素的氧化物都可以被 C 还原。

(2)在 CO 的  $\Delta_r G^\circ$  线之下的区域;

Al、Ba、Mg、Ce 及 Ca 在此区域,在此温度范围,这些元素的氧化物不可以被 C 还原。

(3)中间区域;

Cr、Mn、Nb、V、B、Si 及 Ti 在此区域,在此温度范围,这些元素的氧化物在高于某一温度(称为转化温度)时可以被 C 还原,低于这一温度不能被 C 还原。

### Ellingham 图中直线的斜率

$$\text{由 } \Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ \text{ (对应 } \Delta_r G^\circ = a - bT)$$

根据如下原则:

凝聚态(固、液)的熵值远小于气态熵值。即

$$S_{l,s}^\circ \ll S_g^\circ$$

在图 1-2-1 上,选择几个代表性反应,可以证明

$$(1) \quad 2\text{C} + \text{O}_2 = 2\text{CO}$$

$$\Delta_r S^\circ = 2S_{\text{CO}}^\circ - S_{\text{O}_2}^\circ - S_{\text{C}}^\circ$$

$$\approx 2S_{\text{CO}}^\circ - S_{\text{O}_2}^\circ \text{ (注: } S_{\text{C}}^\circ \text{ 与气态熵值比较可忽略)}$$

$$>0$$

因为

$$-\Delta_r S^\circ < 0;$$

所以  $\Delta_r G^\circ \sim T$  曲线的斜率小于零(如图 1-2-3 直线②所示)。

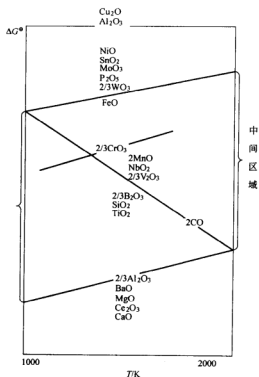


图 1-2-2 1000~2000K 范围内, CO 的  $\Delta G^\ominus$  与其他氧化物的关系

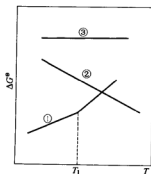
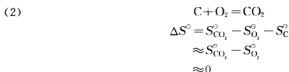
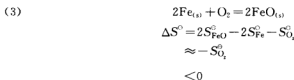


图 1-2-3 几条特殊的线



(如图 1-2-3 直线③所示)



所以

$$-S_{\text{O}_2}^\circ > 0$$

所以  $\Delta G^\circ \sim T$  曲线的斜率大于零(大多数曲线的情况如此,如图 1-2-3 直接①)。

由图 1-2-3 上还可以看出,有些曲线在某温度  $T$  时斜率发生变化,这可以用热力学原理证明:

- (1)若  $M$  在  $T_1$  点发生相变,  $\Delta G^\circ \sim T$  曲线斜率增加;
- (2)若  $M_x\text{O}_y$  在  $T_1$  点发生相变,  $\Delta G^\circ \sim T$  曲线斜率减少。

### 2.3.2 用 $\Delta G^\circ$ 判断化学反应的方向及其局限性

必须指出,判断化学反应的方向是用  $\Delta G$ ,但在如下情况下可以用  $\Delta G^\circ$  判断。

#### 2.3.2.1 定性判断

可以认为,对化学反应  $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$  中,一般情况下,  $\Delta_r G^\circ$  是  $\Delta_r G$  的主要部分,一定条件下可以定性地用  $\Delta_r G^\circ$  判断反应的先后顺序。一般认为,常温下,  $|\Delta_r G^\circ| > 41.8 \text{ kJ/mol}$ ,基本上就决定了  $\Delta_r G$  的符号。(注:在高温下不一定成立)

#### 2.3.2.2 同等条件

在 Ellingham 图 1-2-1 中,不同元素采用相同的标准,比如都在  $1 \text{ mol O}_2$  的条件下,可以用  $\Delta_r G^\circ$  比较各元素氧化的先后顺序。因为在  $\Delta_r G_i = \Delta_r G_i^\circ + RT \ln p_{\text{O}_2}$  中,各组分都在相同的  $RT \ln p_{\text{O}_2}$  下比较,所以  $\Delta_r G_i^\circ$  大小顺序即代表  $\Delta_r G_i$  的大小。

#### 2.3.2.3 特定的标准状态

对所研究的反应中各物质都满足以下条件:

- (1)参加反应的气体,其压力为  $1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ (标准状态下的压强);
- (2)参加反应的固态或液态是纯物质;
- (3)对有溶液参加的反应,溶于金属液中元素是 1%(标准态);
- (4)参加反应的炉渣组元是纯物质(标准态)。

在以上条件都满足时:  $\Delta G = \Delta G^\ominus + RT \ln I = \Delta G^\ominus$

此时, 可以用  $\Delta G_i^\ominus$  判断化学反应的方向。

### 2.3.3 Richardson 图— $p_{O_2}$ 标尺

#### 2.3.3.1 $p_{O_2}$ 标尺的画法

为了方便地使用氧势图判断氧化物的分解温度或分解压等热力学数据, Richardson 在图上增加了  $p_{O_2}$  标尺, 如图 1-2-4 所示, 其热力学原理如下:

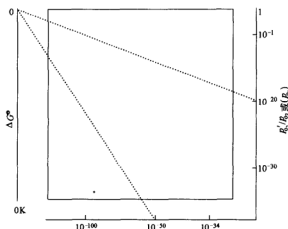


图 1-2-4 Richardson 图— $p_{O_2}$  标尺

设  $1 \text{ mol O}_2$  从压力  $1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$  等温膨胀到压力为  $p'_{O_2}$

$$\text{O}_{2(l)} = \text{O}_2(p_{O_2}) \quad p_{O_2} = \frac{p'_{O_2}}{p^\ominus}$$

根据等温方程式

$$\Delta G = \Delta G^\ominus + RT \ln \frac{p'_{O_2}}{p^\ominus} = \Delta G^\ominus + RT \ln \frac{p'_{O_2}}{p^\ominus} \quad (1-2-27)$$

又因为平衡时, 两边的  $\text{O}_2$  压力相等,  $K^\ominus = 1$

所以

$$\Delta G^\ominus = 0$$

所以

$$\Delta G = RT \ln \frac{p'_{\text{O}_2}}{p^\circ} = \left( R \ln \frac{p'_{\text{O}_2}}{p^\circ} \right) T \quad (1-2-28)$$

或

$$\Delta G = (R \ln p_{\text{O}_2}) T \quad (1-2-29)$$

即斜率为  $R \ln p_{\text{O}_2}$ ，在氧势图上可以得到一族斜率为  $R \ln p_{\text{O}_2}$ ，经过 0 点的直线。

### 2.3.3.2 $p_{\text{O}_2}$ 标尺的用途

$p_{\text{O}_2}$  标尺可有如下几种用途：

(1) 利用  $p_{\text{O}_2}$  标尺可以直接求出某一温度下金属氧化物的分解压强；

**例 1-2-7** 求  $\text{M} + \text{O}_2 = \text{MO}_2$  在温度  $T$  时分解压。

**解：**

1) 过  $T$  点作垂线，与  $\text{M} + \text{O}_2 = \text{MO}_2$  的线交于  $T'$  点；

2) 连接  $OT'$  并延长至  $p_{\text{O}_2}$  标尺交于  $10^{-30}$ 。

则  $p_{\text{O}_2} = \frac{p'_{\text{O}_2}}{p^\circ} = 10^{-30}$  即为  $\text{MO}_2$  在温度  $T$  的分解压。

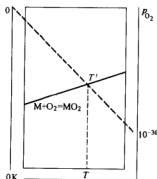


图 1-2-5 Richardson 图

(2) 在指定分解压下可以求出该氧化物分解达到平衡时的温度(求解方法同以上类似)。

(3) 在指定温度下及一定氧分压  $p''_{\text{O}_2}$  下，可以判断气氛对金属的性质。

方法可有：

1) 指定温度下按用途(1)求出平衡分解压  $p_{\text{O}_2}$ ；

2) 与指定氧分压  $p''_{\text{O}_2}$  比较，若  $p_{\text{O}_2} > p''_{\text{O}_2}$ ，则金属氧化物分解；若  $p_{\text{O}_2} < p''_{\text{O}_2}$ ，则气氛是氧

化性,金属发生氧化反应。

以上结论可以用等温方程式证明如下:

对化学反应



$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta G^\circ + RT \ln p''_{O_2} \\ &= -RT \ln p_{O_2} + RT \ln p''_{O_2} \\ &= RT \ln \frac{p''_{O_2}}{p_{O_2}}\end{aligned}$$

若  $p_{O_2} > p''_{O_2}$ , 则  $\Delta G > 0$ , 金属氧化物分解; 若  $p_{O_2} < p''_{O_2}$ , 则  $\Delta G < 0$ , 氧化反应向正方向进行, 即 M 被氧化。

### 2.3.4 Jeffes 图— $\frac{p_{CO}}{p_{CO_2}}$ 标尺

#### 2.3.4.1 $\frac{p_{CO}}{p_{CO_2}}$ 标尺的画法

为了更方便地使用氧势图判断氧化物被 CO 还原的情况, Jeffes 在氧势图上增加了  $\frac{p_{CO}}{p_{CO_2}}$

标尺, 其原理和用途如下:

对反应



$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= -RT \ln \frac{p_{CO_2}^2}{p_{CO}^2} \cdot \frac{1}{p_{O_2}} \\ &= RT \ln p_{O_2} - 2RT \ln \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}\end{aligned}\quad (1-2-30)$$

所以

$$\begin{aligned}RT \ln p_{O_2} &= \Delta G^\circ + 2RT \ln \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}} \\ &= \Delta G^\circ - 2RT \ln \frac{p_{CO}}{p_{CO_2}}\end{aligned}\quad (1-2-31)$$

式中  $RT \ln p_{O_2}$  ——平衡氧势(对反应  $2CO + O_2 = 2CO_2$ );

$\Delta G^\circ$  ——反应  $2CO + O_2 = 2CO_2$  的标准自由能,  $\Delta G^\circ = -558150 + 167.78T$ 。

将  $\Delta G^\circ = -558150 + 167.78T$  代入上式, 并整理得

$$\begin{aligned}RT \ln p_{O_2} &= -558150 + 167.78T - 2RT \ln \frac{p_{CO}}{p_{CO_2}} \\ &= -558150 + \left(167.78 - 2R \ln \frac{p_{CO}}{p_{CO_2}}\right) T\end{aligned}\quad (1-2-32)$$

即  $RT \ln p_{O_2} \sim T$  成线性关系。

(1) 当  $T=0K$  时 (或  $167.78 - 2R \ln \frac{p_{CO}}{p_{CO_2}} = 0$ ),  $RT \ln p_{O_2} = -558150$

此处,  $-558150$  实际是  $RT \ln p_{O_2} \sim T$  直线的截距。

(2) 对任一确定的  $\frac{p_{CO}}{p_{CO_2}}$  (如  $10^8$ ), 对应一条直线

$RT \ln p_{O_2} = -558150 + (167.78 - 2R \ln 10^8) T$ , 如图 1-2-6 中直线。

在 Jeffes 坐标上对应一个  $10^8$  的点, 由此得到 Jeffes 图, 如图 1-2-7 所示。

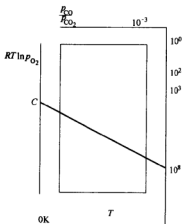


图 1-2-6  $RT \ln p_{O_2} \sim T$  线性关系

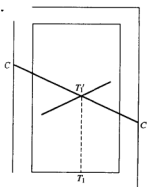


图 1-2-7 Jeffes 图的应用

#### 2.3.4.2 $\frac{p_{CO}}{p_{CO_2}}$ 线的应用

$\frac{p_{CO}}{p_{CO_2}}$  线的应用, 如图 1-2-7 所示可分如下几种:

(1) 给定温度  $T_1$  下求  $M_xO_y$  被 CO 还原达到平衡时的  $\frac{p_{CO}}{p_{CO_2}}$  比。过  $T_1$  做垂线, 与  $M_xO_y$  的  $\Delta G^\circ \sim T$  线交于一点  $T'$ , 连接  $CT'$  并延长与  $\frac{p_{CO}}{p_{CO_2}}$  线相交于点  $C'$  点。读出  $C'$  值, 即是  $M_xO_y$  在  $T'$  点被 CO 还原时平衡的  $\frac{p_{CO}}{p_{CO_2}}$  值;

(2) 给定  $\frac{p_{CO}}{p_{CO_2}}$ , 可以求  $M_xO_y$  被 CO 还原的最低温度 (方法同 (1));

(3) 在给定温度及  $\frac{p_{CO}}{p_{CO_2}}$ , 可判断气氛对金属的氧化还原性。

根据给定的温度, 求出平衡的  $\left(\frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}}\right)^*$ , 若  $\left(\frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}}\right)^* > \frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}}$ , 则平衡向生成 CO 方向移动, M 被  $\text{CO}_2$  氧化; 若  $\left(\frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}}\right)^* < \frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}}$ , 则  $\text{M}_x\text{O}_y$  被 CO 还原成 M。

同理, 在氧势图上判断氧化物被  $\text{H}_2$  还原的情况, 在氧势图上还可增加  $\frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}}$  标尺。

## 2.4 $\Delta G^\ominus$ 在冶金中的应用

### 2.4.1 高炉内还原反应的热力学分析

在 Ellingham 图 1-2-8 上可以看出, 在 C, CO 作为还原剂的情况下, 与其他元素比较。

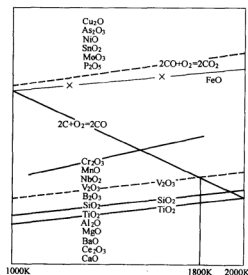


图 1-2-8 炼铁过程的有关反应在 Ellingham 图上的位置

注: 高炉热风炉的热风进入高炉, 在风嘴附近温度高达 2000K, 可以看出  $\text{TiO}_2$  以上的氧化物都可还原。

若用  $\Delta G^\ominus$  的大小判断, 则:

(1) 高炉内部: 随着 CO 气上升, 若用 CO 做还原剂, 将还原铁矿石中的  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ; 不能还原  $\text{FeO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ , ...。

(2) 高炉下部:  $\text{Cr}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Nb}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{B}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{Ti}$  等氧化物  $\Delta G^\ominus$  线远在  $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$  线之下,

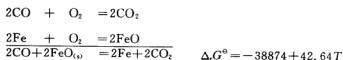


而在一定温度后,即在  $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$  线之上。即不能被 CO 还原,可以被 C 还原。

注:  $T < 1800\text{K}$  时,可还原至  $\text{V}_2\text{O}_3$ 。

(3)但实际高炉过程,CO 是可以还原 FeO,这是为什么?

可以用热力学的方法具体分析如下:



首先,当  $T > 912\text{K}$  时,  $\Delta_r G^\circ > 0$ ,以上的还原反应不能进行,这个结论是错误的。事实上,该反应判断应为:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + 2RT \ln \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}}$$

如图 1-2-9 所示,在高炉顶较远区域(如炉身),温度逐渐升高。

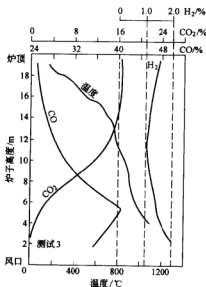


图 1-2-9 高炉内部  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$  的温度,  $\text{H}_2$  分布图

假设  $\frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}} = \frac{1}{5}$ , 由等温方程式

$$\begin{aligned}
 \Delta_r G &= \Delta_r G^\circ + 2RT \ln \frac{1}{5} \\
 &= -3884 + 42.64T - 26.75T \\
 &= -3884 + 15.89T
 \end{aligned}$$

由此可说明,  $T < 244.4T$  很大范围内,  $\Delta_r G < 0$ , CO 在大部分区域皆可还原 FeO。

## 2.4.2 转炉中元素氧化的热力学

对反应



直接应用于转炉炼钢过程,判断 M 在钢铁中的氧化是不适用的,应将 M 转化为溶解于钢液中的状态,标准态为 1% 浓度。

$$M_{(s)} = [M]_{1\%} \quad \Delta_r G_2^\circ = a_2 - b_2 T = RT \ln \frac{55.85}{100 M_M} r_M^\circ \quad (1-2-34)$$

式(1-2-33) -  $\frac{2x}{y} \times$  式(1-2-34),得

$$\begin{aligned}
 \frac{2x}{y} [M] + O_2 &= \frac{2}{y} M_x O_y \\
 \Delta_r G_2^\circ &= \left( a_1 - \frac{2x}{y} a_2 \right) - \left( b_1 - \frac{2x}{y} b_2 \right) T
 \end{aligned} \quad (1-2-35)$$

或

$$\Delta_r G_2^\circ = a_2 - \left( b_2 - \frac{2x}{y} R \ln \frac{55.85}{100 M_M} \gamma_M^\circ \right) T = a - bT \quad (1-2-36)$$

将式 1-2-35 或式 1-2-36 做成类似于 Ellingham 图。如图 1-2-10 所示。

可得如下结论:

- (1) Cu、Ni、Mo、W、Pb、Sn 的  $\Delta_r G^\circ$  线均在 Fe 之上,它们在炼钢过程中不被氧化;
- (2) P 虽在 Fe 线之上,但在炼钢过程中可被氧化;
- (3) Cr、Mn、V、Nb、Si、B 的氧化,受到 C 的氧化影响,与 C 的氧化线有一交点  $T_H$ 。如图 1-2-11 所示;  $T_H$  叫转化温度,  $T < T_H$ , M 可被氧化;  $T > T_H$ , 则脱碳。
- (4) Ti、Al、Ce、Ca 等元素最易氧化,它们是强氧化剂,在冶金过程中常做脱氧剂,其脱氧能力大小顺序为:

$$[Ce] > [Al] > [Ti] > [B] > [Nb] > [Si]$$

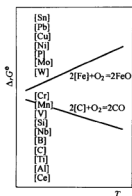


图 1-2-10 铁液中元素  
氧化的形势图

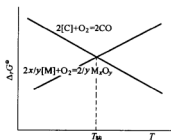


图 1-2-11 C, M 氧化的转化温度  
 $T_M$ —转化温度; 低于此温度[M]氧化;  
高于此温度[C]氧化

在图 1-2-10 中还可看出, 其中 B、Nb、Si 在有 C 时, 几乎不能脱氧。

## 第三章 真实溶液

### 3.1 二元系中组元的活度

#### 3.1.1 拉乌尔定律

在等温等压下,在溶液中,对组元*i*,当其组元*i*的摩尔分数 $x_i \rightarrow 1$ 时,该组元在气相中的蒸气压 $p_i$ 与其在溶液中的摩尔分数 $x_i$ 成线性关系。数学描述为:

$$p_i = p_i^* \cdot x_i \quad (x_i'' \leq x_i \leq 1) \quad (1-3-1)$$

式中  $p_i$ ——组元*i*在气相中的蒸气压;

$p_i^*$ ——纯组元*i*的蒸气压;

$x_i$ ——组元*i*在液相中的摩尔分数;

$x_i'' \leq x_i \leq 1$ ——组元*i*服从拉乌尔定律的定义域。

#### 3.1.2 亨利定律

在等温等压下,对溶液中的组元*i*,当其组元的摩尔分数 $x_i \rightarrow 0$ (或 $\%i \rightarrow 0$ )时,该组元在气相中的蒸气压 $p_i$ 与其在溶液中的摩尔分数 $x_i$ (或 $\%i$ )成线性关系。数学描述为:

$$p_i = k_{H,i} x_i \quad 0 \leq x_i \leq x_i' \quad (1-3-2)$$

$$\text{或} \quad p_i = k_{\%i,i} [\%i] \quad 0 \leq \%i \leq \%i' \quad (1-3-3)$$

式中  $p_i$ ——组元*i*在气相中的蒸气压;

$k_{H,i}, k_{\%i,i}$ ——组元*i*的浓度等于1或1%时,服从亨利定理的蒸气压;

$x_i, [\%i]$ ——组元*i*在液相中的摩尔分数或质量分数;

$0 \leq x_i \leq x_i', 0 \leq \%i \leq \%i'$ ——组元*i*服从亨利定律的定义域。

#### 3.1.3 拉乌尔定律和亨利定律的比较

拉乌尔定律与亨利定律可以在以下3个方面进行比较:

(1) 拉乌尔定律的特点:1)描述溶剂组元*i*在液相中浓度与其在气相中的蒸气压的线性关系;在 $x_i \rightarrow 1$ 时,在定义域 $x_i'' \leq x_i \leq 1$ 成立;2)线性关系的斜率是纯溶剂*i*的蒸气压;3)组元*i*的浓度必须用摩尔分数。

(2) 亨利定律的特点:1)描述溶质组元*i*在液相中浓度与其在气相中的蒸气压的线性关

系:在  $x_i \rightarrow 0$  或  $\%i \rightarrow 0$  时,在定义域  $0 \leq x_i \leq x'_i$  或  $0 \leq \%i \leq \%i'$  成立;2)线性关系的斜率是从服从亨利定律的线性关系延长到  $x_i=1$  的蒸气压(当浓度用摩尔分数,实际上是假想纯溶质  $i$  的蒸气压)或从服从亨利定律的线性关系延长到  $\%i=1$  的蒸气压(当浓度用质量分数,实际上是假想  $\%i$  的蒸气压);3)组元  $i$  的浓度可以用摩尔分数,也可以用质量分数。如图 1-3-1 所示。

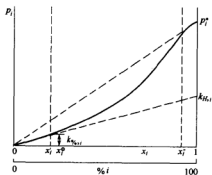


图 1-3-1 二元系组元  $i$  在溶液中的摩尔分数与  
其在气相中蒸气压的关系

(3)拉乌尔定律与亨利定律在以下方面有联系:1)当溶液是理想溶液时,拉乌尔定律的斜率和亨利定律的斜率相等,它们重合。2)拉乌尔定律与亨利定律都有共同的形式。

$$p_i = k_i x_i \quad (1-3-4)$$

式 1-3-4 为拉乌尔定律或亨利定律第 1 种表达式(实验式)。

当  $0 \leq x_i \leq x'_i$  时,  $p_i = k_{H,i} x_i$  服从亨利定律;

当  $x''_i \leq x_i \leq 1$  时,  $p_i = p_i^* x_i$  服从拉乌尔定律。

事实上,组元  $i$  由液态中的组元变为气态,是一个物理过程,可以表达成如下形式:

$$[i] = i_{(g)} \quad (1-3-5)$$

当过程达平衡(且服从拉乌尔定律或亨利定律时),有

$$k_i = \frac{p_i}{x_i} \quad (1-3-6)$$

式 1-3-6 为拉乌尔定律或亨利定律第 2 种表达式(平衡式)。

另外,其共同的形式还可以表达为:

$$x_i = \frac{p_i}{k_i} \quad (1-3-7)$$

式 1-3-7 为拉乌尔定律或亨利定律第 3 种表达式(标准态式)

事实上,  $k_i$  是以下 3 个特殊状态的值, 代表着 3 个标准态:

(1) 当  $i$  服从拉乌尔定律时,  $x_i = 1$  ( $i$  为纯物质),  $k_i = p_i^*$  (纯物质蒸气压),  $k_i$  表示纯物质标准态;

(2) 当  $i$  服从亨利定律时(选择摩尔分数  $x_i$ ),  $x_i = 1$  ( $i$  为纯物质),  $k_i = k_{H,i}$  (假想纯物质蒸气压),  $k_i$  表示假想纯物质标准态;

(3) 当  $i$  服从亨利定律时(选择质量分数  $\%i$ ),  $\%i = 1$  ( $i$  的质量分数为 1),  $k_i = k_{\%i,i}$  ( $i$  的质量分数为 1 时的假想蒸气压),  $k_i$  表示假想  $i$  的质量分数为 1 时的标准态;

对组元  $i$  的浓度在  $x'_i \leq x_i \leq x''_i$  区间, 组元  $i$  既不服从拉乌尔定律, 也不服从亨利定律, 为了使用这二定律线性关系的形式描述溶液中组元  $i$  的浓度与其在气相中的蒸气压的关系, 对拉乌尔定律和亨利定律的浓度项进行修正。

拉乌尔定律修正为:

$$p_i = p_i^* \cdot (x_i \cdot \gamma_i) = p_i^* \cdot a_{R,i} \quad (1-3-8)$$

亨利定律修正为:

$$p_i = k_{H,i} (f_{H,i} \cdot x_i) = k_{H,i} \cdot a_{H,i} \quad (1-3-9)$$

$$p_i = k_{\%i,i} \cdot (f_{\%i,i} \cdot [\%i]) = k_{\%i,i} \cdot a_{\%i,i} \quad (1-3-10)$$

或者, 由拉乌尔定律及亨利定律的第 3 种表达式

$$x_i = \frac{p_i}{k_i}$$

当组元以纯物质为标准态, 对  $x_i$  进行修正

$$\frac{p_i}{p_i^*} = x_i \gamma_i = a_{R,i} \quad (1-3-11)$$

当组元  $i$  以假想纯物质为标准态, 对  $x_i$  进行修正

$$\frac{p_i}{k_{H,i}} = x_i f'_i = a_{H,i} \quad (1-3-12)$$

当组元以假想的质量分数  $\%i$  为 1 做标准态时, 对  $\%i$  进行修正

$$\frac{p_i}{k_{\%i,i}} = \%i f_i = a_{\%i,i} \quad (1-3-13)$$

式中  $a_{R,i}$ ——拉乌尔活度或纯物质标准态的活度;

$\gamma_i$ ——拉乌尔活度系数;

$a_{H,i}$  及  $a_{\%i,i}$ ——亨利活度或假想纯物质标准态活度及假想质量分数等于 1 为标准态的活度;

$f_{H,i}$  及  $f_{\%i,i}$ ——亨利活度系数;

这就定义了3种标准态下的3种活度  $a_{R,i}$ ,  $a_{H,i}$ ,  $a_{\% ,i}$ 。

### 3.2 活度标准态与参考态

#### 3.2.1 活度选取标准态的必要性

活度选取标准态的必要性如下:

(1) 溶液中组元  $i$  的标准化学势  $\mu_i^\circ$  与标准态

在溶液中, 对任一组元  $i$ , 其化学势为

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \quad (1-3-14)$$

或其摩尔自由能

$$G_i = G_i^\circ + RT \ln a_i \quad (1-3-15)$$

在冶金物理化学中, 事实上,  $\mu_i = G_i$ ,  $\mu_i^\circ = G_i^\circ$  (分别是组元  $i$  在溶液中的摩尔自由能和标准摩尔自由能), 从化学势的关系式可以看出,  $\mu_i^\circ$  是组元  $i$  的活度  $a_i = 1$  时的化学势, 称为标准化学势。当组元  $i$  所选取的标准态不同时, 组元的活度  $a_i$  是不同的, 即活度的大小, 与其标准态的选择有关, 所以  $\mu_i^\circ$  是不同的, 而  $\mu_i$  与组元  $i$  所选取的标准态无关。

对于组元  $i$  的摩尔分数  $x_i$ , 对应不同标准态的活度  $a_{R,i}$ ,  $a_{H,i}$ ,  $a_{\% ,i}$  在数值上各不相同。

在一个封闭的体系中, 在等温等压下, 对组元  $i$  分布在不同的相 I、II 中, 如何通过比较  $i$  在不同的相 I、II 中的化学位  $\mu_i^I$  及  $\mu_i^{II}$  来判断  $i$  在 I、II 中的分布情况? 可以通过化学位的大小判断:

若  $\mu_i^I > \mu_i^{II}$ ,  $i$  将从 I 相向 II 相迁移;

若  $\mu_i^I = \mu_i^{II}$ ,  $i$  在 I 与 II 中达平衡。

另若  $a_i$  在 I、II 中选相同的标准态, 则  $\mu_i^\circ$  相同。  $\mu_i^I$ ,  $\mu_i^{II}$  大小反应了  $a_i^I$ ,  $a_i^{II}$  大小。比较  $a_i^I$ ,  $a_i^{II}$  大小, 可确定  $i$  的迁移方向。

(2) 化学反应的标准吉布斯自由能  $\Delta G^\circ$  及平衡常数  $K^\circ$  与组元的标准态对化学反应



$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q = -RT \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} + RT \ln \frac{a'_C{}^c a'_D{}^d}{a'_A{}^a a'_B{}^b} \quad (1-3-17)$$

当活度选用不同标准态时, 平衡常数  $K^\circ = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$  不同, 即  $\Delta G^\circ$  不同。所以写  $\Delta G^\circ$  时必须标明各组元的标准态。

注: 由于  $a_i$  及  $a'_i$  选择的标准态一致, 所以计算所得的  $\Delta G$  仍相同, 既标准态的选择对

$\Delta G$  没有影响,所以也不会影响对反应方向及限度的判断。

### 3.2.2 选择活度标准态的条件

对溶液中的组元,组元  $i$  活度标准态应满足的条件是:

(1) 处于标准态的活度为 1, 浓度亦为 1; 这主要是要满足组元  $i$  的化学位  $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$ ;

组元  $i$  在标准态的活度所对应的化学位是标准化学位  $\mu_i^\circ$ , 在标准态时

因为  $a_i = 1$

所以  $\mu_i = \mu_i^\circ$

所得的化学位即是标准化学位。

(2) 标准态所处状态的浓度都是真实的; 标准态选择的理论依据是拉乌尔定律或亨利定律, 但该浓度在气相中的蒸气压是在拉乌尔定律或亨利定律的线上的值, 这个值可能是真实的, 也可能是虚拟的或假设的 (不能随意虚拟或假设, 是在无限稀溶液段符合亨利定律, 延长到标准态的浓度时, 实际蒸气压已经偏离亨利定律的线, 而把选择在亨利定律的线上蒸气压叫虚拟或假设的);

(3) 标准态是温度的函数; 冶金中, 最常用的 3 个标准态的条件描述如下:

1) 纯物质标准态: 摩尔分数  $x_i = 1$ , 符合拉乌尔定律。此时标准态蒸气压  $p_{\text{H},i} = p_i^*$

$$\frac{p_i}{p_i^*} = x_i \gamma_i = a_{\text{R},i}$$

2) 亨利标准态: 摩尔分数  $x_i = 1$ , 符合亨利定律。此时标准态蒸气压  $k_{\text{H},i}$

$$\frac{p_i}{k_{\text{H},i}} = x_i f_{\text{H},i} = a_{\text{H},i}$$

3) 1% 溶液标准态: 活度为 1, 质量分数亦为 1, 且符合亨利定律的状态, 标准态蒸气压  $p_{\text{H},i} = k_{\text{H},i}$

$$\frac{p_i}{k_{\text{H},i}} = [\%i] \cdot f_{\text{H},i} = a_{\text{H},i}$$

### 3.2.3 活度的参考态

若选 1% 溶液为标准态,  $B$  点是 1% 时的状态。若  $B$  点已经超出  $0 \leq x_i \leq x_i'$  范围, 若按亨利定律, 其蒸气压为  $C$ , 而此时实际蒸气压为  $D$  点, 已不符合亨利定律。欲求  $C$  点, 应在满足亨利定律的定义域  $0 \leq x_i \leq x_i'$  范围之内, 求极限

$$\lim_{[ \% i ] \rightarrow 0} \frac{a_{\text{H},i}}{[\%i]} = 1 \quad (f_{\text{H},i} = 1) \quad (1-3-18)$$

如图 1-3-2 所示。

将  $0 \leq x_i \leq x_i'$  段符合亨利定律的实际溶液定义为参考溶液, 或曰参考态。划出一条直线, 外推至  $[\%i] = 1$ , 求出标准态蒸气压  $k_{\text{H},i}$ ; 外推至浓度纯物质处, 得到假想的纯物质溶液



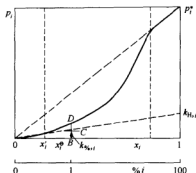


图 1-3-2 活度的参考态

的蒸汽压  $k_{H,i}$  的标准态。

此处,  $0 \leq x_i \leq x_i^*$  段符合亨利定律的实际溶液为参比溶液, 或曰参考态。

假想的 1% 溶液的蒸汽压  $k_{H,i}$  既是以参比溶液, 或曰参考态建立的标准态; 此处, 活度系数  $f_{N,i} = 1$ , 浓度  $[\%i] = 1$ , 活度  $a_{N,i} = 1$ 。

假想的纯物质溶液的蒸汽压  $k_{H,i}$  为以参比溶液, 或曰参考态建立的标准态; 此处, 活度系数  $f_{H,i} = 1$ , 摩尔分数  $x_i = 1$ , 活度  $a_{H,i} = 1$ 。

综上所述, 以假想的状态为标准态是以无限稀的溶液(该段溶液符合亨利定律)为参考态的; 标准态的蒸汽压是无限稀的溶液(符合亨利定律)延长至标准态所在的浓度点的假想的压强。

**例 1-3-1** 1600℃, A-B 二元系,  $M_A = 60$ ,  $M_B = 56$  形成熔融合金, 不同浓度下, 组元 B 的蒸汽压见表 1-3-1。试用三种活度标准态求 B 的活度及活度系数(只求 %B=0.2 及 %B=100)。

表 1-3-1 组元 B 的浓度及其在气相中的蒸汽压

%B	0.1	0.2	0.5	1.0	2.0	3.0	100
$x_B$	$9.33 \times 10^{-4}$	$1.84 \times 10^{-3}$	$4.67 \times 10^{-3}$	$9.34 \times 10^{-3}$	$1.87 \times 10^{-2}$	$2.81 \times 10^{-2}$	1
$p_B/P_a$	1	2	5	14	24	40	2000

**解:**

(1) 以纯组元 B 为标准态

$$p_B^* = 2000 \text{ Pa} \quad a_{B,B} = \frac{p_B}{p_B^*}$$

$$\%B = 0.2 \quad a_{B,B} = \frac{2}{2000} = 1 \times 10^{-3} \quad \gamma_B = \frac{a_{B,B}}{x_B} = \frac{1 \times 10^{-3}}{1.87 \times 10^{-2}} = 0.54$$

$$\%B = 100 \quad a_{B,B} = \frac{2000}{2000} = 1 \quad \gamma_B = \frac{a_{B,B}}{x_B} = 1$$

(2) 亨利标准态(无限稀溶液为参考态)

以无限稀溶液为参考态求亨利常数  $k_{H,B}$ 。

取最低浓度  $x_B = 9.33 \times 10^{-4}$ , 对应  $p_B = 1 \text{ Pa}$ 。

$$\text{所以} \quad k_{H,B} = \frac{p_B}{x_B} = \frac{1}{9.33 \times 10^{-4}} = 1072 \text{ Pa}$$

$$\%B = 0.2 \quad a_{H,B} = \frac{p_B}{k_{H,B}} = \frac{2}{1072} = 1.87 \times 10^{-3}$$

$$f_{H,B} = \frac{a_{H,B}}{x_B} = \frac{1.87 \times 10^{-3}}{1.87 \times 10^{-3}} = 1$$

$$\%B = 100 \quad a_{H,B} = \frac{p_B}{k_{H,B}} = \frac{200}{1072} = 1.87$$

$$f_{H,B} = \frac{a_{H,B}}{x_B} = \frac{1.87}{1} = 1.87$$

注:  $\%B=100$  是纯物质, 并非标准态, 所以  $a_{H,B} \neq 1$ ; 此处若是计算标准态的活度, 则是假想纯物质, 所以蒸气压是假想的, 为  $k_{H,B}$ , 而非  $p_B = 2000 \text{ Pa}$ 。

(3) 1% 溶液标准态(以无限稀溶液为参考态)

$$\%B = 1.0 \quad p_B = 14 \text{ Pa (未必是标准态的蒸气压)}$$

$$\%B = 0.1 \quad p_B = 1 \text{ Pa}$$

所以  $k_{\%B} = \frac{p_B}{0.1} = \frac{1}{0.1} = 10 \text{ Pa}$  (注: 从表中数据看出,  $\%B=1$  时,  $p_B=14$ 。说明 1% 不符合亨利定律)

$$\%B = 0.2 \quad a_{\%B} = \frac{p_B}{k_{\%B}} = \frac{2}{10} = 0.2$$

$$f_{\%B} = \frac{a_{\%B}}{[\%B]} = \frac{0.2}{0.2} = 1$$

$$\%B = 100 \quad a_{\%B} = \frac{p_B}{k_{\%B}} = \frac{2000}{10} = 200$$

$$f_{\%B} = \frac{a_{\%B}}{[\%B]} = \frac{200}{100} = 2$$

以上例题可以看出:

(1) 同一浓度采用不同标准态, 所得活度值各不相同;

(2) 对拉乌尔定律出现负偏差(活度系数小于 1), 则必然对亨利定律出现正偏差(活度系数大于 1);

(3)  $\%B=100$  并非亨利标准态;  $a_{H,B} \neq 1$ , 亨利标准态是假想纯物质。

$a_{H,B}=1$ ,  $f_{H,B}=1$ , 并服从亨利定律。

### 3.3 不同标准态活度之间的关系

对二元系  $i-j$ , 研究组元  $i$  在全浓度范围内 3 种不同标准态的活度之间的关系。由活度的定义, 可以直接推导不同标准态活度之间的关系。在推导过程中, 应该首先熟悉一下二元系溶液的组元的浓度与蒸气压的关系图, 如图 1-3-3 所示, 并注意图上的特征如下:

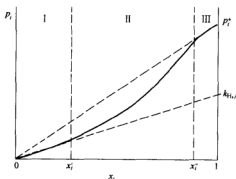


图 1-3-3 二元系溶液的组元的浓度与蒸气压的关系图的特征

(1) 将图分为 3 个区域

区域 1,  $0 \leq x_i \leq x_i'$ , 该段溶液对组元  $i$  符合亨利定律;

区域 2,  $x_i' \leq x_i \leq x_i''$ , 实际溶液区域, 该段溶液既不符合亨利定律, 也不符合拉乌尔定律;

区域 3,  $x_i'' \leq x_i \leq 1$ , 该段溶液对组元  $i$  符合拉乌尔定律。

(2) 三个标准态状态下的特征值

纯物质标准态的特征值: 摩尔分数  $x_i = 1$ , 压强  $p_i^*$ ;

1% 标准态的特征值: 质量分数  $[\%i] = 1$ , 压强  $k_{H,i}$ ;

假想纯物质标准态的特征值: 摩尔分数  $x_i = 1$ , 压强  $k_{H,i}$ 。

(3) 两个特征值函数

1)  $\gamma_i^o$ , 其定义式为  $\gamma_i^o = \frac{k_{H,i}}{p_i^*}$  (两个标准态的压强关系), 是温度的函数;

2)  $x_i^o$ , 质量分数 1% 时的摩尔分数, 其定义式为  $x_i^o = \frac{A_i}{100A_r}$ , 是  $A_r$  与  $A_i$  的函数。

#### 3.3.1 活度之间关系

活度之间关系如下:

(1) 纯物质标准态活度  $a_{R,i}$  与亨利活度  $a_{H,i}$  之间关系

$$\frac{a_{R,i}}{a_{H,i}} = \frac{\frac{p_i}{p_i^*}}{\frac{p_i}{k_{H,i}}} = \frac{k_{H,i}}{p_i^*} = \gamma_i^p \quad (1-3-19)$$

(2) 纯物质标准态活度  $a_{R,i}$  与 1% 浓度标准态活度  $a_{\%i}$  之间关系

$$\frac{a_{R,i}}{a_{\%i}} = \frac{\frac{p_i}{p_i^*}}{\frac{p_i}{k_{\%i}}} = \frac{k_{\%i}}{p_i^*} = \frac{k_{\%i}}{k_{H,i}} \cdot \frac{k_{H,i}}{p_i^*} \quad (1-3-20)$$

由相似三角形原理

$$\frac{k_{\%i}}{k_{H,i}} = \frac{x_i^{\circ}}{1} \quad (1-3-21)$$

由  $x_i$  与  $[\%i]$  之间关系

$$\begin{aligned} x_i &= \frac{\frac{[\%i]}{A_r}}{\frac{[\%i]}{A_r} + \frac{100 - [\%i]}{A_j}} \\ &= \frac{[\%i]A_r}{[\%i](A_r - A_r) + 100A_r} \\ &= \frac{[\%i]A_r}{[\%i]\Delta A_r + 100A_r} \end{aligned} \quad (1-3-22)$$

式中  $A_r$  —— 溶剂的相对原子质量；

$A_r$  —— 组元  $i$  的相对原子质量；

$\Delta A$  —— 溶剂  $j$  与组元  $i$  相对原子质量之差。

特别地, 当  $[\%i] \rightarrow 0$  ( $\Delta A$  不可能很小, 在元素周期表上可以看出)

$$x_i = \frac{A_r}{100A_r} [\%i] \quad (1-3-23)$$

当  $[\%i] = 1$  时,  $x_i = x_i^{\circ}$

$$x_i^{\circ} = \frac{A_r}{100A_r} \quad (1-3-24)$$

所以

$$\frac{a_{R,i}}{a_{\%i}} = x_i^{\circ} \cdot \gamma_i^p \quad (1-3-25)$$

(3) 亨利标准态活度  $a_{H,i}$  与 1% 溶液标准态活度  $a_{\%,i}$  关系

$$\frac{a_{H,i}}{a_{\%,i}} = \frac{\frac{p_i}{k_{H,i}}}{\frac{p_i}{k_{\%,i}}} = \frac{k_{\%,i}}{k_{H,i}} = x_i^0 \quad (1-3-26)$$

### 3.3.2 活度系数之间关系

活度系数之间的关系如下:

(1)  $\gamma_i$  与  $f_{\%,i}$

$$\text{由} \quad \frac{a_{H,i}}{a_{\%,i}} = x_i^0 \gamma_i^0$$

$$\text{所以} \quad \gamma_i x_i = x_i^0 \gamma_i^0 \cdot [\%i] \cdot f_{\%,i}$$

$$\text{将} \quad x_i = \frac{[\%i]A_{r_i}}{[\%i]\Delta A_r + 100A_{r_i}} \text{代入上式}$$

$$\frac{[\%i]A_{r_i}}{[\%i]\Delta A_r + 100A_{r_i}} \cdot \gamma_i = x_i^0 \gamma_i^0 f_{\%,i}$$

$$\begin{aligned} \text{或} \quad \gamma_i &= \gamma_i^0 f_{\%,i} \cdot \frac{[\%i]\Delta A_r + 100A_{r_i}}{A_{r_i}} \cdot \frac{A_{r_i}}{100A_{r_i}} \\ &= \gamma_i^0 f_{\%,i} \cdot \frac{[\%i]\Delta A_r + 100A_{r_i}}{100A_{r_i}} \end{aligned} \quad (1-3-27)$$

特别地

1) 当  $[\%i] \rightarrow 0$  时,  $\gamma_i \approx \gamma_i^0 f_{\%,i}$ 。

推论:  $[\%i] \rightarrow 0$  且服从亨利定律  $f_{\%,i} = 1$

$$\text{所以} \quad \gamma_i \equiv \gamma_i^0 \quad (1-3-28)$$

2) 当  $[\%i] \rightarrow 100$  时, 由式 1-3-27 可得

$$\gamma_i \approx \gamma_i^0 \frac{A_{r_i}}{A_{r_i}} f_{\%,i} \quad (1-3-29)$$

推论:  $[\%i] \rightarrow 100$ , 且服从拉乌尔定律  $\gamma_i = 1$

$$\text{所以} \quad f_{\%,i} \equiv \frac{A_{r_i}}{A_{r_i}} \cdot \frac{1}{\gamma_i^0} \quad (1-3-30)$$

(2)  $\gamma_i$  与  $f_{H,i}$  之间关系

$$\text{由} \quad \frac{a_{H,i}}{a_{H,i}} = \gamma_i^0$$

$$\text{得} \quad \frac{\gamma_i x_i}{f_{H,i} x_i} = \gamma_i^0$$

所以

$$\gamma_i = \gamma_i^0 f_{H,i} \quad (1-3-31)$$

注:该关系式在全浓度范围内都成立,没有限制条件。

(3)  $f_{H,i}$  与  $f_{N,i}$  之间关系。

由  $\frac{a_{H,i}}{a_{N,i}} = x_i^0$  得

$$\begin{aligned} \frac{f_{H,i} x_i}{f_{N,i} [\%i]} &= x_i^0 \\ f_{H,i} x_i &= x_i^0 f_{N,i} [\%i] \end{aligned}$$

由

$$x_i = \frac{A_i}{[\%i] \Delta A_r + 100 A_{r_i}} [\%i]$$

及

$$x_i^0 = \frac{A_i}{100 A_{r_i}}$$

得

$$\begin{aligned} f_{H,i} &= f_{N,i} \cdot \frac{[\%i] \Delta A_r + 100 A_{r_i}}{A_{r_i}} \cdot \frac{A_{r_i}}{100 A_{r_i}} \\ &= f_{N,i} \cdot \frac{[\%i] \Delta A_r + 100 A_{r_i}}{100 A_{r_i}} \end{aligned} \quad (1-3-32)$$

特别地

1) 当  $[\%i] \rightarrow 0$

$$f_{H,i} \approx f_{N,i} \quad (1-3-33)$$

2) 当  $[\%i] \rightarrow 100$

$$f_{H,i} = f_{N,i} \cdot \frac{A_{r_i}}{A_{r_i}} \quad (1-3-34)$$

### 3.3.3 $\gamma_i^0$ 的物理意义

$\gamma_i^0$  的物理意义有:

(1) 活度系数与活度之间的换算

$$1) \gamma_i^0 = \frac{K_{H,i}}{p_i^*} \text{ (两种标准态蒸汽压之比);}$$

$$2) \gamma_i^0 = \frac{a_{H,i}}{a_{N,i}} \text{ (两种活度之比);}$$

$$\left. \begin{aligned} 3) \quad \gamma_i^0 &= \frac{\gamma_i}{f_{N,i}} \quad ([\%i] \rightarrow 0) \\ \gamma_i^0 &= \frac{\gamma_i}{f_{H,i}} \quad (0 < [\%i] < 100) \end{aligned} \right\} \text{ 两种活度系数之比。}$$

(2) 在特殊区域内活度系数的表达

1) 当  $[\%i] \rightarrow 0$  时, 且服从亨利定律  $f_{H,i} = 1$  或  $f_{N,i} = 1, \gamma_i = \gamma_i^0$ ;

2) 当  $[\%i] \rightarrow 100$ , 且服从拉乌尔定律  $\gamma_i = 1$ 。所以,  $f_{\%i} = \frac{A_i}{A_i} \cdot \frac{1}{\gamma_i}$ ;

$$f_{H,i} = \frac{1}{\gamma_i}$$

(3) 溶液对理想溶液的偏差

$$\gamma_i^{\circ} \begin{cases} > 1 \text{ 溶液对理想溶液正偏差} \\ < 1 \text{ 溶液对理想溶液负偏差} \\ = 1 \text{ 理想溶液} \end{cases}$$

### 3.4 标准溶解吉布斯自由能 $\Delta_{\text{sol}} G^{\circ}$

对标准溶解过程

$$i = [i]$$

$$\Delta_{\text{sol}} G_i^{\circ} = \mu_i^{\circ} - \mu_i^{*}$$

式中  $\mu_i^{*}$  —— 纯组元  $i$  的化学势;

$\mu_i^{\circ}$  —— 组元  $i$  在溶液中的标准化学势。

#### 3.4.1 溶液中的 $[i]$ 以纯物质 $i$ 为标准态

若组元  $i$  溶解到铁溶液中, 组元在溶液中选纯物质为标准态

$$i = [i]$$

因为

$$\mu_i^{\circ} = \mu_i^{*}$$

所以

$$\Delta_{\text{sol}} G_i^{\circ} = \mu_i^{\circ} - \mu_i^{*} = 0$$

注: ① 若  $[i]$  以纯液体  $i$  为标准态, 则  $\Delta_{\text{sol}} G_i^{\circ} = \mu_{i(\text{L})}^{*} - \mu_{i(\text{D})}^{*} = 0$ ;

② 若  $[i]$  以纯固态  $i$  为标准态, 则

$$\Delta_{\text{sol}} G_i^{\circ} = \mu_{i(\text{L})}^{*} - \mu_{i(\text{D})}^{*} \begin{cases} = 0 (\text{熔点温度}) \\ \neq 0 (\text{任意温度}) (\text{等于该温度下的标准熔化吉布斯自由能}) \end{cases}$$

#### 3.4.2 溶液中的 $[i]$ 的标准态为亨利标准态

若组元  $i$  溶解到铁溶液中, 组元在溶液中选亨利标准态

$$i = [i]$$

$$\Delta_{\text{sol}} G_{\text{H},i}^{\circ} = \mu_{\text{H},i}^{\circ} - \mu_i^{*} \quad (\text{等温方程式})$$

$$= -RT \ln \frac{a_{\text{H},i}}{a_{\text{R},i}} = RT \ln \frac{a_{\text{R},i}}{a_{\text{H},i}}$$

$$= RT \ln \gamma_i^{\circ}$$

(1-3-35)

3.4.3 溶液中的*[i]*标准态为 1% 溶液标准态

$$i = [i]_{\%}$$

根据等温方程式

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{sol}}G^{\circ} &= -RT \ln \frac{a_{\% , i}}{a_{R, i}} \\ &= RT \ln \frac{a_{R, i}}{a_{\% , i}} \\ &= RT \ln \frac{A_{r_i}}{100 A_{r_i}} \gamma_i^{\circ} \quad (1-3-36)\end{aligned}$$

注:不论 *i* 是液态还是固态。

例 1-3-2 试求 1473K, 粗铜氧化精炼除铁限度。反应式



已知:

$$\Delta_f G_{\text{FeO}}^{\circ} = -264430 + 64.6T$$

$$\Delta_f G_{\text{Cu}_2\text{O}}^{\circ} = -180750 + 78.1T$$

$$\gamma_{\text{Fe}}^{\circ} = 19.5$$

解法一:铜液中铁以纯固态铁为标准态,反应的标准自由能变化:

$$\Delta_r G^{\circ} = \Delta_f G_{\text{FeO}}^{\circ} - \Delta_f G_{\text{Cu}_2\text{O}}^{\circ} + 2\Delta_f G_{\text{Cu}}^{\circ} - \Delta_{\text{sol}} G_{\text{Fe}}^{\circ}$$

1) 因为 Cu 为单质,所以  $\Delta_f G_{\text{Cu}}^{\circ} = 0$

2)  $\text{Fe}_{(s)} = [\text{Fe}]_{\text{Cu}}$ , 以纯固态铁为标准态,  $\Delta_{\text{sol}} G_{\text{Fe}}^{\circ} = 0$

3) Fe 在 Cu 中为稀溶液,所以  $\gamma_{\text{Fe}} = \gamma_{\text{Fe}}^{\circ} = 19.5$

所以

$$\begin{aligned}\Delta_r G^{\circ} &= \Delta_f G_{\text{FeO}}^{\circ} - \Delta_f G_{\text{Cu}_2\text{O}}^{\circ} \\ &= (-264430 + 64.6T) - (-180750 + 78.1T) \\ &= -83680 - 13.5T\end{aligned}$$

代入  $\Delta_r G^{\circ} = -RT \ln K^{\circ}$

令  $T = 1473\text{K}$ , 得  $K^{\circ} = 4.68 \times 10^3$

而

$$K^{\circ} = \frac{1}{a_{[\text{Fe}]}} = \frac{1}{\gamma_{\text{Fe}} x_{\text{Fe}}} = \frac{1}{\gamma_{\text{Fe}}^{\circ} x_{\text{Fe}}}$$

将  $K^{\circ}$ ,  $\gamma_{\text{Fe}}^{\circ}$  代入, 得  $x_{\text{Fe}} = 1.1 \times 10^{-5}$

将  $x_{\text{Fe}}$  换算为质量分数  $x_{\text{Fe}} = \frac{A_{r_{\text{Cu}}}}{100 A_{r_{\text{Fe}}}} \cdot [\% \text{Fe}]$

所以

$$\begin{aligned}[\% \text{Fe}] &= \frac{100 A_{r_{\text{Fe}}}}{A_{r_{\text{Cu}}}} \cdot x_{\text{Fe}} \\ &= \frac{100 \times 55.85}{63.4} \cdot 1.1 \times 10^{-5} \\ &= 1.0 \times 10^{-3}\end{aligned}$$



即为精炼除铁的限制。

解法二：铜液中铁以 1% 溶液为标准态

$$\text{Cu}_2\text{O}_{(s)} + [\text{Fe}]_{1\%} = \text{FeO}_{(s)} + 2\text{Cu}_{(l)}$$

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_f G^\circ_{\text{FeO}} - \Delta_f G^\circ_{\text{Cu}_2\text{O}} + 2\Delta_f G^\circ_{\text{Cu}} - \Delta_{\text{sol}} G^\circ_{\text{Fe}}$$

其中  $2\Delta_f G^\circ_{\text{Cu}} = 0$ ;  $\Delta_{\text{sol}} G^\circ_{\text{Fe}} = RT \ln \frac{A_{\text{Fe}}}{100A_{\text{Fe}}} \cdot \gamma_{\text{Fe}}$

所以  $\Delta_r G^\circ = \Delta_f G^\circ_{\text{FeO}} - \Delta_f G^\circ_{\text{Cu}_2\text{O}} - \Delta_{\text{sol}} G^\circ_{\text{Fe}}$

$$= -83680 - 13.5T - RT \ln \frac{63.4}{100 \times 55.85} \times 19.4$$

$$= -RT \ln K^\circ$$

将  $T = 1473\text{K}$  代入, 得  $K^\circ = 1.0 \times 10^3$

且注意到, 铁在铜中是稀溶液,  $f_{\text{H, Fe}} = 1$

由  $K^\circ = \frac{1}{a_{[\text{Fe}]}} = \frac{1}{f_{\text{Fe}}[\% \text{Fe}]} = \frac{1}{[\% \text{Fe}]}$

所以  $[\% \text{Fe}] = 1.0 \times 10^{-3}$

由此可以看出, 两种计算结果完全一样。

### 3.5 多元系溶液中活度系数——Wagner 模型

在等温、等压下, 对 Fe—2—3—…体系, 认为多元系组元 2 的活度系数  $f_2$  取对数后是各组元的浓度  $[\%2], [\%3], \dots$  的函数, 将其在浓度为零附近展开

$$\lg f_2 = \frac{\partial \lg f_2}{\partial [\%2]} [\%2] + \frac{\partial \lg f_2}{\partial [\%3]} [\%3] + \dots + \frac{\partial \lg f_2}{\partial [\%n]} [\%n] \quad (1-3-37)$$

令  $\frac{\partial \lg f_2}{\partial [\%2]} = e_2^1, \frac{\partial \lg f_2}{\partial [\%3]} = e_2^2, \dots; e_2^2, e_2^3, \dots, e_2^n$  叫做组元 2, 3, …,  $n$  对 2 的“活度相互作用系数”。

则  $\lg f_i = \sum_{j=2}^n e_i^j [\%j]$  (1-3-38)

一般  $f_i = f_i^2 \cdot f_i^3 \cdots f_i^1 \cdots f_i^n \cdots$  (1-3-39)

$$\lg f_i = \sum_{j=2}^n \lg f_i^j = \sum_{j=2}^n e_i^j [\%j] \quad (1-3-40)$$

$$\lg f_i^j = e_i^j [\%j] \quad (1-3-41)$$

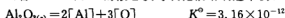
注：活度相互作用系数之间关系：

$$e_j^i = \frac{1}{230} \left\{ (230e_i^j - 1) \frac{A_{r_i}}{A_{r_j}} + 1 \right\} \quad (1-3-42)$$

当  $A_{r_i}$  与  $A_{r_j}$  相差不大时,

$$\begin{aligned}
 e_i^j &= \frac{1}{230} \left\{ 230 e_i^j \frac{A_{r_i}}{A_{r_j}} - \frac{A_{r_i}}{A_{r_j}} + 1 \right\} \\
 &\approx \frac{1}{230} \left( 230 \frac{A_{r_i}}{A_{r_j}} e_i^j \right) \\
 &\approx \frac{A_{r_i}}{A_{r_j}} e_i^j
 \end{aligned} \tag{1-3-43}$$

例 1-3-3 2000K, 含 0.0105% Al 的液态铁与氧化铝坩埚达平衡,



试计算熔体中残留氧含量。

已知: Fe-O 二元系  $f_{\text{O}}^\ominus = 1$

Fe-Al 二元系  $f_{\text{Al}}^{\text{Al}} = 1$   $e_{\text{O}}^{\text{Al}} = -3.15$

解:  $K^\ominus = a_{\text{Al}}^2 a_{\text{O}}^3 = f_{\text{Al}}^2 [\% \text{Al}]^2 f_{\text{O}}^3 [\% \text{O}]^3$

而  $f_{\text{O}} = f_{\text{O}}^\ominus f_{\text{O}}^{\text{Al}}, f_{\text{Al}} = f_{\text{Al}}^{\text{Al}} f_{\text{Al}}^\ominus$

所以  $\lg f_{\text{O}} = \lg f_{\text{O}}^\ominus + \lg f_{\text{O}}^{\text{Al}} = \lg 1 + e_{\text{O}}^{\text{Al}} [\% \text{Al}]$

$$\lg f_{\text{Al}} = \lg f_{\text{Al}}^{\text{Al}} + \lg f_{\text{Al}}^\ominus = 0 + e_{\text{Al}}^\ominus [\% \text{O}] = \frac{A_{r_{\text{Al}}}}{A_{r_{\text{O}}}} \cdot e_{\text{O}}^{\text{Al}} [\% \text{O}]$$

对  $K^\ominus$  取对数

$$\begin{aligned}
 \lg K^\ominus &= 2 \lg f_{\text{Al}}^\ominus + 2 \lg [\% \text{Al}] + 3 \lg f_{\text{O}} + 3 \lg [\% \text{O}] \\
 &= 2 \frac{A_{r_{\text{Al}}}}{A_{r_{\text{O}}}} \cdot e_{\text{O}}^{\text{Al}} [\% \text{O}] + 2 \lg [\% \text{Al}] + 3 e_{\text{O}}^{\text{Al}} [\% \text{Al}] + 3 \lg [\% \text{O}]
 \end{aligned}$$

将有关数据代入, 整理得

$$\lg [\% \text{O}] - 3.54 [\% \text{O}] + 2.48 = 0$$

解得

$$[\% \text{O}] = 0.0034$$

## 3.6 正规溶液

### 3.6.1 混合过程吉布斯自由能变化

#### 3.6.1.1 摩尔混合自由能 $\Delta_{\text{mix}} G_{\text{m}}$

设  $n_1 \text{ mol}$  的纯组元 1 与  $n_2 \text{ mol}$  纯组元 2 混合, 混合前, 体系总自由能为

$$G^\ominus = n_1 G_{1,\text{m}}^\ominus + n_2 G_{2,\text{m}}^\ominus \tag{1-3-44}$$

混合后, 体系总自由能为

$$G = n_1 G_{1,\text{m}} + n_2 G_{2,\text{m}} \tag{1-3-45}$$

$$= n_1 (G_{1,\text{m}}^\ominus + RT \ln a_1) + n_2 (G_{2,\text{m}}^\ominus + RT \ln a_2) \tag{1-3-46}$$

体系混合吉布斯自由能定义为:

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{mix}}G &= G - G^0 \\ &= RT(n_1 \ln a_1 + n_2 \ln a_2)\end{aligned}\quad (1-3-47)$$

把实际溶液中体系的摩尔混合吉布斯自由能定义为  $\Delta_{\text{mix}}G_{\text{m, re}}$

$$\Delta_{\text{mix}}G_{\text{m, re}} = RT(x_1 \ln a_1 + x_2 \ln a_2) \quad (1-3-48)$$

### 3.6.1.2 过剩摩尔混合吉布斯自由能 $\Delta_{\text{mix}}G_{\text{m}}^E$

过剩摩尔混合吉布斯自由能  $\Delta_{\text{mix}}G_{\text{m}}^E$ , 即为实际摩尔混合吉布斯自由能与理想摩尔混合吉布斯自由能 ( $\Delta_{\text{mix}}G_{\text{m, id}} = RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$ ) 之差

$$\Delta_{\text{mix}}G_{\text{m}}^E = \Delta_{\text{mix}}G_{\text{m, re}} - \Delta_{\text{mix}}G_{\text{m, id}} = RT(x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2) \quad (1-3-49)$$

$$\text{定义} \quad \Delta_{\text{mix}}G_{1, \text{m}}^E = RT \ln \gamma_1 \quad (1-3-50)$$

$$\Delta_{\text{mix}}G_{2, \text{m}}^E = RT \ln \gamma_2 \quad (1-3-51)$$

$$\text{所以} \quad \Delta_{\text{mix}}G_{\text{m}}^E = x_1 \Delta_{\text{mix}}G_{1, \text{m}}^E + x_2 \Delta_{\text{mix}}G_{2, \text{m}}^E \quad (1-3-52)$$

称  $\Delta_{\text{mix}}G_{1, \text{m}}^E$  及  $\Delta_{\text{mix}}G_{2, \text{m}}^E$  分别为组元 1 和组元 2 的过剩偏摩尔混合自由焓。

### 3.6.1.3 无热溶液与规则溶液

对于实际溶液, 由于  $\gamma_1$  和  $\gamma_2$  分别不为 1, 所以  $\Delta_{\text{mix}}G_{\text{m}}^E \neq 0$ 。

$$\text{而} \quad \Delta_{\text{mix}}G_{\text{m}}^E = \Delta_{\text{mix}}H_{\text{m}}^E - T\Delta_{\text{mix}}S_{\text{m}}^E \quad (1-3-53)$$

$\Delta_{\text{mix}}G_{\text{m}}^E \neq 0$  有两种可能:

(1)  $\Delta_{\text{mix}}H_{\text{m}}^E = 0$  而  $\Delta_{\text{mix}}S_{\text{m}}^E \neq 0$ —无热溶液;

(2)  $\Delta_{\text{mix}}H_{\text{m}}^E \neq 0$  而  $\Delta_{\text{mix}}S_{\text{m}}^E = 0$ —规则溶液。

### 3.6.2 正规溶液的定义与性质

定义: 过剩混合热(其实为混合热)不为零, 混合焓与理想溶液的混合焓相同的溶液叫做正规溶液。(注: 正规溶液也叫规则溶液)

$$\text{因为} \quad \Delta_{\text{mix}}H_{\text{m, id}} = 0$$

$$\text{即} \quad \Delta_{\text{mix}}H_{\text{m, re}} \neq \Delta_{\text{mix}}H_{\text{m, id}} = 0$$

$$\Delta_{\text{mix}}S_{\text{m, re}} = \Delta_{\text{mix}}S_{\text{m, id}} \quad (1-3-54)$$

正规溶液的性质如下:

#### 3.6.2.1 混合自由能

$$\Delta_{\text{mix}}G_{\text{m, 正规}} = RT(x_1 \ln a_1 + x_2 \ln a_2) \quad (1-3-55)$$

$$\text{或} \quad = x_1 \Delta_{\text{mix}}G_{1, \text{m}} + x_2 \Delta_{\text{mix}}G_{2, \text{m}}$$

#### 3.6.2.2 混合焓

正规溶液的混合焓与理想溶液的混合焓相同

$$\begin{aligned}
 \Delta_{\text{mix}} S_{\text{m,正混}} &= \Delta_{\text{mix}} S_{\text{m,id}} = - \left( \frac{\partial \Delta_{\text{mix}} G_{\text{m,id}}}{\partial T} \right)_p \\
 &= -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \\
 &= x_1 \Delta_{\text{mix}} S_{1,\text{m}} + x_2 \Delta_{\text{mix}} S_{2,\text{m}}
 \end{aligned} \quad (1-3-56)$$

其中  $\Delta_{\text{mix}} S_{i,\text{m}} = -R \ln x_i$  (注: 实际溶液  $\Delta_{\text{mix}} S_{i,\text{m}} = -R \ln a_i$ )

### 3.6.2.3 混合焓

$$\begin{aligned}
 \text{因为} \quad \Delta_{\text{mix}} G_{\text{m,正混}} &= \Delta_{\text{mix}} H_{\text{m,正混}} - T \Delta_{\text{mix}} S_{\text{m,正混}} \\
 \text{所以} \quad \Delta_{\text{mix}} H_{\text{m,正混}} &= \Delta_{\text{mix}} G_{\text{m,正混}} + T \Delta_{\text{mix}} S_{\text{m,正混}} \\
 &= RT(x_1 \ln a_1 + x_2 \ln a_2) - RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \\
 &= RT(x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2) \\
 &= x_1 \Delta_{\text{mix}} H_{1,\text{m}} + x_2 \Delta_{\text{mix}} H_{2,\text{m}}
 \end{aligned} \quad (1-3-57)$$

$$\text{或} \quad \Delta_{\text{mix}} H_{i,\text{m}} = RT \ln \gamma_i \quad (1-3-58)$$

### 3.6.2.4 过剩函数

(1) 过剩偏摩尔混合自由能  $\Delta_{\text{mix}} G_{i,\text{m}}^{\text{E}}$

$$\begin{aligned}
 \Delta_{\text{mix}} G_{i,\text{m}}^{\text{E}} &= \Delta_{\text{mix}} H_{i,\text{m}}^{\text{E}} = \Delta_{\text{mix}} H_{i,\text{m,正混}} - \Delta_{\text{mix}} H_{i,\text{m,id}} \\
 &= \Delta_{\text{mix}} H_{i,\text{m,正混}} = RT \ln \gamma_i
 \end{aligned} \quad (1-3-59)$$

(2) 过剩混合自由能  $\Delta_{\text{mix}} G_{\text{m}}^{\text{E}}$

$$\begin{aligned}
 \text{因为} \quad \Delta_{\text{mix}} S_{\text{m}}^{\text{E}} &= 0 \\
 \text{所以} \quad \Delta_{\text{mix}} G_{\text{m}}^{\text{E}} &= \Delta_{\text{mix}} H_{\text{m}}^{\text{E}} = RT \sum x_i \ln \gamma_i
 \end{aligned} \quad (1-3-60)$$

### 3.6.3 正规溶液的其他性质

正规溶液的其他性质有:

(1)  $\Delta_{\text{mix}} G_{\text{m}}^{\text{E}}$  与  $RT \ln \gamma_i$  不随温度变化

$$\text{因为} \quad \left( \frac{\partial \Delta_{\text{mix}} G_{\text{m}}^{\text{E}}}{\partial T} \right)_p = -\Delta_{\text{mix}} S_{\text{m}}^{\text{E}} = 0$$

$$\left( \frac{\partial \Delta_{\text{mix}} G_{i,\text{m}}^{\text{E}}}{\partial T} \right)_p = -\Delta_{\text{mix}} S_{i,\text{m}}^{\text{E}} = 0$$

所以,  $\Delta_{\text{mix}} G_{\text{m}}^{\text{E}}$  与  $\Delta_{\text{mix}} G_{i,\text{m}}^{\text{E}}$  均与温度无关

又  $\Delta_{\text{mix}} G_{i,\text{m}}^{\text{E}} = RT \ln \gamma_i$

所以  $RT \ln \gamma_i$  亦与温度无关, 是一常数。或  $\ln \gamma_i$  与  $T$  成反比

(2)  $\Delta_{\text{mix}} H_{\text{m}}^{\text{E}}$  与  $\Delta_{\text{mix}} H_{i,\text{m}}^{\text{E}}$  与温度无关

因为  $\Delta_{\text{mix}} H_{\text{m}}^{\text{E}} = \Delta_{\text{mix}} G_{\text{m}}^{\text{E}}$ ,  $\Delta_{\text{mix}} H_{i,\text{m}}^{\text{E}} = \Delta_{\text{mix}} G_{i,\text{m}}^{\text{E}}$

所以  $\Delta_{\text{mix}} H_{\text{m}}^{\text{E}}$  与  $\Delta_{\text{mix}} H_{i,\text{m}}^{\text{E}}$  皆与温度无关

注: 若从实验测得其一温度下的  $\gamma_i$  值或  $\Delta_{\text{mix}} H_{i,\text{m}}$  值, 即可知道其他温度下的  $\gamma_i$  或

$\Delta_{\text{mix}} H_{i,m}$  值。

(3) 正规溶液的  $\alpha$  值不随浓度变化

对实际溶液, 为计算组元活度, 引入一个  $\alpha$  函数。

$$\text{定义: } \alpha_i = \frac{\ln \gamma_i}{(1-x_i)^2}$$

$$\text{对二元系, } \alpha_1 = \frac{\ln \gamma_1}{(1-x_1)^2}, \alpha_2 = \frac{\ln \gamma_2}{(1-x_2)^2} \text{ 或 } \ln \gamma_1 = \alpha_1 x_2^2, \ln \gamma_2 = \alpha_2 x_1^2$$

对正规溶液  $\alpha_1 = \alpha_2$

$$\text{所以} \quad \ln \gamma_2 = \alpha x_1^2 \quad (1-3-61)$$

$$\ln \gamma_1 = \alpha x_2^2 \quad (1-3-62)$$

### 3.6.4 三元正规溶液的热力学性质

对三元系, 组元 1 的过剩摩尔混合自由能

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{mix}} G_{1,m}^E &= b_{12} x_2 (x_2 + x_3) + b_{13} x_3 (x_2 + x_3) - b_{23} x_2 x_3 \\ &= b_{12} x_2 (1 - x_1) + b_{13} x_3 (1 - x_1) - b_{23} x_2 x_3 \\ &= b_{12} x_2 + b_{13} x_3 - b_{12} x_1 x_2 - b_{13} x_1 x_3 - b_{23} x_2 x_3 \end{aligned} \quad (1-3-63)$$

一般情况下, 多元正规溶液组元  $i$  的过剩摩尔混合自由能

$$\Delta_{\text{mix}} G_{i,m}^E = \sum_j b_{ij} x_j + \sum_j \sum_k (b_{jk} + b_{ki} - b_{jk}) x_j x_k \quad (1-3-64)$$

例 1-3-4 Au—Ag 为正规溶液,  $x_{\text{Ag}} = 0.7$ , 在  $T = 1350\text{K}$  时,  $\Delta_{\text{mix}} G_{\text{Ag},m} = -5188\text{J/mol}$ 。

求该溶液的过剩摩尔混合自由能  $\Delta_{\text{mix}} G_m^E$ 。

解: 对正规溶液

$$\Delta_{\text{mix}} G_{i,m}^E = RT \ln \gamma_i = RT \alpha (1 - x_i)^2 = RT \alpha x_i^2$$

$$\alpha \text{ 是个常数。所以, } \alpha = \frac{\Delta_{\text{mix}} G_{\text{Ag},m}^E}{RT x_{\text{Ag}}^2} = \frac{\Delta_{\text{mix}} G_{\text{Au},m}^E}{RT x_{\text{Au}}^2}$$

而

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{mix}} G_{\text{Ag},m}^E &= \Delta_{\text{mix}} G_{\text{Ag},m} - \Delta_{\text{mix}} G_{\text{Ag},m,\text{id}} \\ &= -5188 - RT \ln x_{\text{Ag}} \\ &= -5188 - 8.314 \times 1350 \ln 0.7 \\ &= -1174\text{J/mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{mix}} G_{\text{Au},m}^E &= \Delta_{\text{mix}} G_{\text{Ag},m}^E \cdot \frac{x_{\text{Ag}}^2}{x_{\text{Au}}^2} = -1174 \cdot \frac{0.7^2}{0.3^2} \\ &= -6392\text{J/mol} \end{aligned}$$

所以

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{mix}} G_m^E &= x_{\text{Ag}} \Delta_{\text{mix}} G_{\text{Ag},m}^E + x_{\text{Au}} \Delta_{\text{mix}} G_{\text{Au},m}^E \\ &= -0.7 \times 1174 - 0.3 \times 6392 \\ &= -2739\text{J/mol} \end{aligned}$$

### 3.7 冶金炉渣溶液

冶金过程中形成的以氧化物为主要成分的熔体,称为冶金炉渣,主要有以下4类:

(1)还原渣:以矿石或精矿为原料,焦炭为燃料和还原剂,配加溶剂( $\text{CaO}$ )进行还原,得到粗金属的同时,形成的渣叫高炉渣或称还原渣;

(2)氧化渣:在炼钢过程中,给粗金属(一般为生铁)中吹氧和加入溶剂,在得到所需品质的钢的同时形成的渣叫氧化渣;

(3)富集渣:将精矿中某些有用的成分通过物理化学方法富集于炉渣中,便于下道工序将它们回收利用的渣叫富集渣。例如:高钛渣、钒渣、铌渣等;

(4)合成渣:根据冶金过程的不同目的,配制的所需成分的渣为合成渣。例如:电渣、重熔用渣、连铸过程的保护渣等。

#### 3.7.1 熔渣的化学特性

##### 3.7.1.1 碱度

将炉渣中的氧化物分为3类:

(1)酸性氧化物:  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  等;

(2)碱性氧化物:  $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{V}_2\text{O}_3$  等;

(3)两性氧化物:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  等。

$\text{CaO}$ 是硅酸盐体系中碱性最强的氧化物,而  $\text{SiO}_2$  是最强的酸性氧化物。因此  $\text{CaO}$  是最易献出  $\text{O}^{2-}$  的氧化物,而  $\text{SiO}_2$  是最易吸收  $\text{O}^{2-}$  的氧化物。炉渣的碱性或酸性就取决于渣中所含  $\text{CaO}$  与  $\text{SiO}_2$  的量所显示的化学性质。于是就有以下几种不同的炉渣酸、碱的表示方法。

(1)过剩碱:根据分子理论,假设炉渣中有  $2\text{RO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $4\text{RO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{RO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $3\text{RO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  等复杂化合物存在。炉渣中碱性氧化物的浓度就要降低。实际的碱性氧化物数量

$$n_B = \sum n_{\text{CaO}} - 2n_{\text{SiO}_2} - 4n_{\text{P}_2\text{O}_5} - n_{\text{Fe}_2\text{O}_3} - 3n_{\text{Al}_2\text{O}_3} \quad (1-3-65)$$

式中  $n_B$  称为超额碱或过剩碱,其中

$$\sum n_{\text{CaO}} = n_{\text{CaO}} + n_{\text{MgO}} + n_{\text{MnO}} + \dots$$

单位: mol 或摩尔分数。  $\text{RO} = \text{CaO}, \text{MgO}, \text{MnO}, \dots$  等碱性氧化物。

注:在炼钢过程中,脱 S、P 所用的炉渣实际是应用渣中自由的碱性氧化物,亦是用超额碱  $n_B$ ,如果酸性氧化物增多时,由于复杂化合物  $2\text{RO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $4\text{RO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{RO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $3\text{RO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  的形成,会消耗掉大量的碱性氧化物,使实际有用的自由的碱性氧化物(即过剩碱)降低,所以用超额碱来衡量炉渣的脱 S、P 能力是很科学的。

(2)碱度:用过剩碱表示炉渣的酸碱性虽然很科学,但在工程中有时很不方便。工程人员通常用以下比值,即碱性氧化物含量与酸性氧化物含量的比值定义的碱度来表示炉渣的

酸碱性。常用以下表示法:

$$\frac{\% \text{CaO}}{\% \text{SiO}_2}, \frac{\% \text{CaO}}{\% \text{SiO}_2 + \% \text{Al}_2\text{O}_3}, \frac{\% \text{CaO} + \% \text{MgO}}{\% \text{SiO}_2 + \% \text{Al}_2\text{O}_3}, \frac{\% \text{CaO}}{\% \text{SiO}_2 + \% \text{P}_2\text{O}_5}, \dots$$

(3) 光学碱度: 在对炉渣进行理论研究中, 由于形成复杂化合物的种类还存在争论, 例如  $\text{CaO}$  与  $\text{SiO}_2$  是形成  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  还是形成  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ , 或是同时形成  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  与  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  还存在争议, 超额碱的值往往要引起变化。有人提出精确表达炉渣的酸碱性的理论定义, 叫光学碱度。

在频率为  $^1s_0 \rightarrow ^3p_1$  的光谱线中测定氧化物的氧释放电子的能力与  $\text{CaO}$  中的氧释放电子的能力之比, 称为该氧化物的理论光学碱度 (Optical Basicity)。若以  $\text{CaO}$  的理论光学碱度的值为 1 时, 其他氧化物的理论光学碱度的数据可见表 1-3-2。

表 1-3-2 各氧化物的理论光学碱度

氧化物	由泡利电负性得	由平均电子密度得
$\text{K}_2\text{O}$	1.40	1.15
$\text{Na}_2\text{O}$	1.15	1.10
$\text{BaO}$	1.15	1.08
$\text{RO}$	1.07	1.04
$\text{Li}_2\text{O}$	1.00	1.05
$\text{CaO}$	1.00	1.00
$\text{MgO}$	0.78	1.92
$\text{TiO}_2$	0.61	0.64
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0.605	0.68
$\text{MnO}$	0.59	0.95
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	0.55	0.69
$\text{FeO}$	0.51	0.93
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.48	0.69
$\text{SiO}_2$	0.48	0.47
$\text{B}_2\text{O}_3$	0.42	0.42
$\text{P}_2\text{O}_5$	0.40	0.38
$\text{SO}_3$	0.33	0.29

由多种氧化物组成的炉渣的光学碱度  $\Delta$  由下式计算

$$\Delta = \sum_{i=1} N_i \Delta_i \quad (1-3-66)$$

式中  $N_i$ ——氧化物  $i$  中阳离子的当量分数。具体计算如下:

$$N_i = \frac{m_i x_i}{\sum m_i x_i} \quad (1-3-67)$$

式中  $m_i$ ——氧化物  $i$  中的氧原子数；

$x_i$ ——氧化物  $i$  在熔渣中的摩尔分数。

例 1-3-5 对  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  熔渣, 各氧化物的  $N_i$  计算如下:

$$N_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{3x_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{x_{\text{CaO}} + 3x_{\text{Al}_2\text{O}_3} + 2x_{\text{SiO}_2}}$$

$$N_{\text{SiO}_2} = \frac{2x_{\text{SiO}_2}}{x_{\text{CaO}} + 3x_{\text{Al}_2\text{O}_3} + 2x_{\text{SiO}_2}}$$

$$N_{\text{CaO}} = \frac{x_{\text{CaO}}}{x_{\text{CaO}} + 3x_{\text{Al}_2\text{O}_3} + 2x_{\text{SiO}_2}}$$

所以该渣系的光学碱度为(采用泡利电负性数据):

$$\Lambda = \sum_{i=1} N_i \Lambda_i = N_{\text{CaO}} + 0.605 N_{\text{Al}_2\text{O}_3} + 0.48 N_{\text{SiO}_2}$$

### 3.7.1.2 熔渣的氧化还原能力

定义  $\Sigma\% \text{FeO}$  表示渣的氧化性。认为渣中只有  $\text{FeO}$  提供的氧才能进入钢液, 对钢液中的元素进行氧化。渣中  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{FeO}$  的量是不断变化的, 所以讨论渣的氧化性, 有必要将  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  也折算成  $\text{FeO}$ , 就有 2 种算法:

#### (1) 全氧法

$$\begin{array}{rcl} \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe} & = & 3\text{FeO} \\ 160 & & 3 \times 72 \\ 1 & & x \\ x = \frac{3 \times 72}{160} & = & 1.35 \end{array}$$

即 1kg 的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  可以折合 1.35kg 的  $\text{FeO}$ 。

$$\text{所以} \quad \Sigma\% \text{FeO} = \% \text{FeO} + 1.35\% \text{Fe}_2\text{O}_3 \quad (1-3-68)$$

#### (2) 全铁法

$$\begin{array}{rcl} \text{Fe}_2\text{O}_3 & = & 2\text{FeO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \\ 1 & & 2 \times 72 \\ 1 & & x \\ x = \frac{2 \times 72}{160} & = & 0.9 \end{array}$$

即 1kg 的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  可以折合 0.9kg 的  $\text{FeO}$ 。

$$\text{所以} \quad \Sigma\% \text{FeO} = \% \text{FeO} + 0.9\% \text{Fe}_2\text{O}_3 \quad (1-3-69)$$

注: (1)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  是氧的间接传递者, 只有转变为  $\text{FeO}$ , 才能直接给钢液传递氧。如图 1-3-



4 所示。

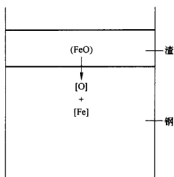
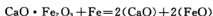
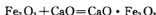


图 1-3-4 FeO 向钢液中传递氧的过程

(2)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  变成  $\text{FeO}$ , 必须有  $\text{CaO}$  的协同作用。作用机理为:



(3) 决定炉渣向钢液传氧的反应是:



$$K^{\circ} = \frac{[\% \text{O}]}{a_{\text{FeO}}} \quad (1-3-71)$$

或

$$L_o = \frac{[\% \text{O}]}{a_{\text{FeO}}} \quad (1-3-72)$$

$$\text{实验测得: } \lg K^{\circ} = -\frac{6320}{T} + 2.734 \quad (1-3-73)$$

或

$$\begin{aligned} \Delta G^{\circ} &= -RT \ln K^{\circ} \\ &= 6320 \times 2.303 \times 8.314 - 2.734 \times 2.303 \times 8.314 T \\ &= 121010 - 52.35 T \end{aligned}$$

特别地, 在  $T=1873\text{K}$ ,  $K^{\circ}$  或  $L_o=0.23$ 。

令  $L'_o = \frac{[\% \text{O}]}{a_{\text{FeO}}}$  ——代表实际熔渣中的值。

当  $L'_o > L_o$  时,  $\Delta G = -RT \ln L_o + RT \ln L'_o = RT \ln \frac{L'_o}{L_o} > 0$ , 反应逆向进行, 钢液中的氧向熔渣传递;

当  $L'_o < L_o$  时,  $\Delta G = RT \ln \frac{L'_o}{L_o} < 0$ , 反应正向进行, 熔渣中的氧向钢液传递。

### 3.7.2 熔渣的结构理论

如何计算熔渣中组元的活度?

长期以来,围绕着这个问题形成了两种理论体系,一种理论认为,熔渣完全是由分子组成,在此假设下,计算熔渣的活度。这个理论最早是 1934 年由 H. Shenck 建立的,后来得以发展,成为一种理论体系,叫分子理论;另一种观点认为,熔渣完全是由离子组成,由此计算熔渣的活度,是 1945 年由 M. Temkin 建立的,也发展成为一种理论体系,称为离子理论。在“基础篇”中,我们只介绍两种理论最基础部分。在第二篇中我们将介绍另外一种理论,共存理论。

### 3.7.2.1 分子理论

假设:

(1)熔渣是由各种电中性的简单氧化物分子  $\text{FeO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$  及它们之间形成的复杂氧化物分子  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  等组成的理想溶液。

(2)简单氧化物分子与复杂氧化物分子之间存在着化学平衡,平衡时的简单氧化物的摩尔分数叫该氧化物的活度。以简单氧化物存在的氧化物叫自由氧化物;以复杂氧化物存在的氧化物叫结合氧化物。

如:  $(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) = 2(\text{CaO}) + (\text{SiO}_2)$

$$K_D = \frac{x_{\text{CaO}}^2 \cdot x_{\text{SiO}_2}}{x_{2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2}}$$

由  $K_D$  计算的  $x_{\text{CaO}}$  及  $x_{\text{SiO}_2}$  叫  $\text{CaO}$  及  $\text{SiO}_2$  的活度。

一般情况下,为了简单方便,通常认为,酸性氧化物  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$  与  $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、... 等碱性氧化物的结合是完全的。

例 1-3-6 熔渣组成为 15%  $\text{FeO}$ 、10%  $\text{MnO}$ 、40%  $\text{CaO}$ 、10%  $\text{MgO}$ 、20%  $\text{SiO}_2$ 、5%  $\text{P}_2\text{O}_5$ 。在 1600℃, 计算熔渣中  $\text{FeO}$  的活度。实验测得与此渣平衡的钢液中  $[\%O] = 0.075$ 。

解:取 100g 渣,计算其中的各简单氧化物分子的摩尔数

$$n_{\text{FeO}} = \frac{15}{72} = 0.208$$

$$n_{\text{MnO}} = \frac{10}{71} = 0.141$$

$$n_{\text{CaO}} = \frac{40}{56} = 0.715$$

$$n_{\text{MgO}} = \frac{10}{40} = 0.250$$

$$n_{\text{SiO}_2} = \frac{20}{60} = 0.333$$

$$n_{\text{P}_2\text{O}_5} = \frac{5}{142} = 0.035$$

设熔渣中存在的复杂氧化物  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ ; 在分子理论的假设下,熔渣的结构为以下 4 种组元:

简单氧化物  $\text{FeO}$ ;

$\text{RO}(\text{CaO}、\text{MnO}、\text{MgO} \text{ 三种氧化物之和})$ ;

复杂氧化物  $2\text{RO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $4\text{RO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ ;

注:由于酸性氧化物分子  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$  全部与碱性氧化物分子形成了复杂氧化物。

以下只要计算四种组元的摩尔分数,即是该组元的活度。

$$n_{2\text{RO} \cdot \text{SiO}_2} = n_{\text{SiO}_2} = 0.333$$

$$n_{4\text{RO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5} = n_{\text{P}_2\text{O}_5} = 0.035$$

$$\begin{aligned}
 n_{\text{ROX(自)}} &= n_{\text{CaO}} + n_{\text{MgO}} + n_{\text{MnO}} - 2n_{\text{ZCaO} \cdot \text{SiO}_2} - 4n_{\text{4CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5} \\
 &= 0.715 + 0.250 + 0.141 - 2 \times 0.333 - 4 \times 0.035 \\
 &= 0.3
 \end{aligned}$$

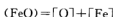
所以

$$\begin{aligned}
 \sum n_i &= n_{\text{FeO}} + n_{\text{ROX(自)}} + n_{\text{2CaO} \cdot \text{SiO}_2} + n_{\text{4CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5} \\
 &= 0.208 + 0.3 + 0.333 + 0.035 \\
 &= 0.876
 \end{aligned}$$

$$a_{\text{FeO}} = X_{\text{FeO}} = \frac{n_{\text{FeO}}}{\sum n_i} = \frac{0.208}{0.876} = 0.237$$

与实际比较

由反应



得

$$L_0 = \frac{[\% \text{O}]}{a_{\text{FeO}}}$$

在 1600℃, 代入实验数据及  $L_0 = 0.23$ , 得

$$L_0 = \frac{0.075}{a_{\text{FeO}}} = 0.23$$

所以

$$a_{\text{FeO}} = \frac{0.075}{0.23} = 0.32$$

这就是由实验得到的 FeO 的活度, 可以看出, 与分子理论计算的很接近。

### 3.7.2.2 完全离子理论模型

完全离子理论由前苏联 M. Temkin 建立。可分为:

(1) 假设: 1) 熔渣仅由离子组成, 其中不出现电中性质点; 2) 离子的最近邻者仅是异类电荷的离子, 不可能出现同号电荷离子; 3) 所有阳离子同阴离子的作用力是等价的。

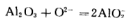
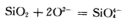
(2) 根据以上 3 点假设, 由统计热力学可以推得:

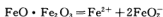
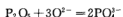
1) 熔渣是由阳离子和阴离子两种理想溶液组成 (混合焓  $\Delta H = 0$ )。

$$2) G_{ij} = G_{ij}^0 + RT \ln a_{ij} = G_{ij}^0 + RT \ln x_i^+ x_j^- \quad (1-3-74)$$

$$\text{式中, } x_i^+ = \frac{n_i^+}{\sum n_i^+} \quad x_j^- = \frac{n_j^-}{\sum n_j^-}$$

(3) Temkin 模型之下, 熔渣中氧化物的电离情况如下:





组成熔渣的结构有两类离子:

(1) 阴离子

简单阴离子:  $\text{O}^{2-}$ 、 $\text{S}^{2-}$ 、 $\text{F}^{-}$ ;

复合阴离子:  $\text{SiO}_4^{4-}$ 、 $\text{FeO}_2^{-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{AlO}_2^{-}$ ;

(2) 阳离子

$\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  等。

**例 1-3-7** 熔渣的组成为 12.3% FeO、8.84% MnO、42.68% CaO、14.97% MgO、19.34%  $\text{SiO}_2$ 、2.15%  $\text{P}_2\text{O}_5$ 。试用完全离子溶液模型计算 FeO、CaO、MnO 的活度及活度系数。在 1873K 测得与此渣平衡的钢液中  $[\text{O}] = 0.058\%$ 。试确定计算 FeO 的活度的正确性。

**解:** 根据离子理论, 熔渣的结构为:

阳离子:  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$

阴离子:  $\text{O}^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{SiO}_4^{4-}$

1) 取 100g 渣。先计算各离子的摩尔数, 再计算各组元活度

$$n_{\text{FeO}}^* = \frac{12.02}{72} = 0.167$$

$$n_{\text{SiO}_2}^* = \frac{19.34}{60} = 0.322$$

$$n_{\text{MnO}}^* = \frac{8.84}{71} = 0.125$$

$$n_{\text{MgO}}^* = \frac{14.97}{40} = 0.374$$

$$n_{\text{CaO}}^* = \frac{42.68}{56} = 0.762$$

$$n_{\text{P}_2\text{O}_5}^* = \frac{2.15}{142} = 0.015$$

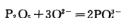
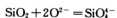
可以得到, 各阳离子的摩尔数

$$n_{\text{Ca}^{2+}} = n_{\text{CaO}} = 0.762 \quad n_{\text{Fe}^{2+}} = n_{\text{FeO}} = 0.167$$

$$n_{\text{Mn}^{2+}} = n_{\text{MnO}} = 0.125 \quad n_{\text{Mg}^{2+}} = n_{\text{MgO}} = 0.374$$

$$\sum n_i^+ = n_{\text{FeO}} + n_{\text{CaO}} + n_{\text{MnO}} + n_{\text{MgO}} = 1.428$$

由以下反应



故复合阴离子的摩尔数

$$n_{\text{SiO}_4^{4-}} = n_{\text{SiO}_2} = 0.322$$

$$n_{\text{PO}_4^{3-}} = 2n_{\text{P}_2\text{O}_5} = 2 \times 0.015 = 0.03$$

简单阴离子的摩尔数

$$\begin{aligned} n_{\text{O}^{2-}} &= \sum n_i^+ - 2n_{\text{SiO}_2} - 3n_{\text{P}_2\text{O}_5} \\ &= 1.428 - 2 \times 0.322 - 3 \times 0.015 \end{aligned}$$

$$=0.739$$

故阴离子的总摩尔数

所以

$$\begin{aligned}\sum n_j^- &= n_{O^{2-}} + n_{SiO_4^{4-}} + n_{PO_4^{3-}} \\ &= 0.739 + 0.322 + 0.03 \\ &= 1.091\end{aligned}$$

$$x_{Fe^{2+}} = \frac{n_{Fe^{2+}}}{\sum n_i^+} = \frac{0.167}{1.428} = 0.117 \quad n_{Mn^{2+}} = \frac{n_{Mn^{2+}}}{\sum n_i^+} = \frac{0.125}{1.428} = 0.088$$

$$x_{Mg^{2+}} = \frac{n_{Mg^{2+}}}{\sum n_i^+} = \frac{0.374}{1.428} = 0.262 \quad x_{Ca^{2+}} = \frac{n_{Ca^{2+}}}{\sum n_i^+} = \frac{0.762}{1.428} = 0.534$$

$$x_{O^{2-}} = \frac{n_{O^{2-}}}{\sum n_j^-} = \frac{0.739}{1.091} = 0.677$$

$$a_{FeO} = x_{Fe^{2+}} x_{O^{2-}} = 0.117 \times 0.677 = 0.079$$

$$a_{CaO} = x_{Ca^{2+}} x_{O^{2-}} = 0.534 \times 0.677 = 0.362$$

$$a_{MnO} = x_{Mn^{2+}} x_{O^{2-}} = 0.088 \times 0.677 = 0.060$$

活度系数

$$\gamma_{FeO} = \frac{a_{FeO}}{x_{FeO}} = \frac{0.079}{\frac{0.167}{1.765}} = 0.83 \quad \gamma_{CaO} = \frac{a_{CaO}}{x_{CaO}} = \frac{0.362}{\frac{0.762}{1.765}} = 0.84$$

$$\gamma_{MnO} = \frac{a_{MnO}}{x_{MnO}} = \frac{0.060}{\frac{0.125}{1.765}} = 0.83$$

2) 根据与熔渣平衡的钢液中氧的质量分数(0.058%)

$$\text{由} \quad L_0 = \frac{[\%O]}{a_{FeO}}$$

及 1600℃ 时,  $L_0 = 0.23$ , 可得

$$a_{FeO} = \frac{[\%O]}{L_0} = \frac{0.058}{0.23} = 0.252$$

可见, Temkin 模型计算的 FeO 活度与实验数据计算的比较, 差别很大, 模型计算的偏低, 原因是此时熔渣中  $SiO_2$  含量很高, 渣中复合阴离子不仅有  $SiO_4^{4-}$ , 还有更高聚合的  $SiO_5^{5-}$ , ..., 但其量确定较困难。因此 Самарин (萨马林) 引入修正式, 如下:

当熔渣中  $\%SiO_2 > 11$  时, 对以上模型计算的  $a_{FeO}$ 、 $a_{FeS}$  要引入活度系数进行修正。

$$\lg \gamma_{Fe^{2+}} \gamma_{O^{2-}} = 1.53 \sum x_{SiO_4^{4-}} - 0.17$$

$$\lg \gamma_{Fe^{2+}} \gamma_{S^{2-}} = 1.53 \sum x_{SiO_4^{4-}} - 0.17$$

式中  $\sum x_{\text{SiO}_4^{4-}}$  ——所有复合阴离子分数之和。

上题如加以修正

$$\begin{aligned}\lg \gamma_{\text{Fe}^{2+}} \gamma_{\text{O}^{2-}} &= 1.53(x_{\text{SiO}_4^{4-}} + x_{\text{PO}_4^{3-}}) - 0.17 \\ &= 1.53\left(\frac{0.322 + 0.030}{1.091}\right) - 0.17 \\ &= 0.324 \\ \gamma_{\text{Fe}^{2+}} \gamma_{\text{O}^{2-}} &= 2.10\end{aligned}$$

$$a_{\text{FeO}} = \gamma_{\text{Fe}^{2+}} \gamma_{\text{O}^{2-}} x_{\text{Fe}^{2+}} x_{\text{O}^{2-}} = 2.10 \times 0.079 = 0.166$$

可以看出,修正后的值与实测值 0.252 差别减小。

### 3.7.3 熔渣的等活度线

可以看出,由理论模型计算的熔渣中氧化物的活度有时和实际测量的误差较大,这给应用带来很多的不便,为了应用方便,将常用的渣系中氧化物的活度实测出来,画到一张图上,使用时一查即可。这既简单,又方便。在渣系图上一般以等活度线的形式出现。

#### 3.7.3.1 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 渣系(1600℃)

如图 1-3-5 所示,是  $a_{\text{SiO}_2}$ 、 $a_{\text{CaO}}$  及  $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  的等活度线。

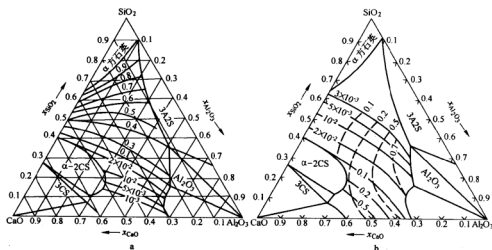


图 1-3-5  $(\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3)$  渣系的等活度线

a—1600℃时,  $\text{SiO}_2$  的活度; b—1600℃时,  $\text{CaO}$  的活度

——  $\text{CaO}$  的活度; - - -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的活度

图中粗实曲线表示 1600℃ 的等温面与各组分液相面的交线, 交线之内为液相区, 绘出了等活度曲线, 标准态: 纯固体

对  $a_{\text{SiO}_2}$  等活度线的讨论:

(1) 随碱度  $R \uparrow$ ,  $a_{\text{SiO}_2} \downarrow$ 。当碱度很高时,  $a_{\text{SiO}_2}$  只有  $10^{-2} \sim 10^{-3}$  数量级, 这是由于熔渣中形成硅酸盐复杂化合物的缘故。

(2)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的影响:

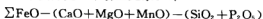
高碱度时, 随着  $\text{Al}_2\text{O}_3 \uparrow$ ,  $a_{\text{SiO}_2} \uparrow$ 。这是由于此时的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  显酸性, 与  $\text{CaO}$  结合, 使与  $\text{CaO}$  结合的  $\text{SiO}_2$  减小, 自由  $\text{SiO}_2$  增加。

碱度低时, 随着  $\text{Al}_2\text{O}_3 \uparrow$ ,  $a_{\text{SiO}_2} \downarrow$ 。

同理, 可以看出, 炉渣组成对  $a_{\text{CaO}}$  的影响和对  $a_{\text{SiO}_2}$  的恰好相反。

### 3.7.3.2 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{FeO}$ 渣系

如图 1-3-6 所示, 三元系实际是一个场三元系。即



而

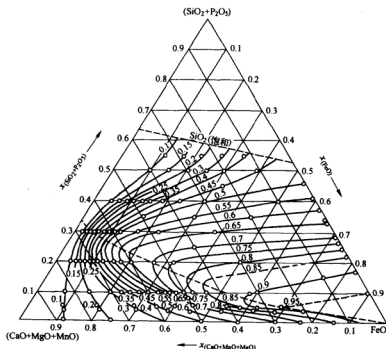
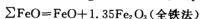


图 1-3-6  $\Sigma\text{FeO}-(\text{CaO}+\text{MgO}+\text{MnO})-(\text{SiO}_2+\text{P}_2\text{O}_5)$  等活度线

对  $a_{\text{FeO}}$  等活度线的讨论:

当  $R < 2$ , 随着  $R \uparrow$ ,  $a_{\text{FeO}} \uparrow$ ;

$R=2$  时,  $a_{FeO}$  达极大值;

$R>2$ , 随着  $R \uparrow$ ,  $a_{FeO} \downarrow$ 。

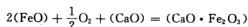
分子理论对上述现象解释:

对  $CaO-SiO_2-FeO$  三元渣系

(1)  $R<2$  时, 当碱度  $R$  增加时, 由于溶液中不断形成  $2CaO \cdot SiO_2$ , 使  $SiO_2$  浓度不断下降, 使自由  $FeO$  的数量相对增加, 所以  $a_{FeO}$  增加。

(2) 当  $R=2$  时, 加入的  $CaO$  全部与  $SiO_2$  形成  $2CaO \cdot SiO_2$ , 无剩余  $SiO_2$ , 此时  $a_{FeO}$  达极大值。

(3)  $R>2$  时, 形成  $2CaO \cdot SiO_2$  之后有剩余的  $CaO$ , 与渣中  $Fe_2O_3$  形成  $CaO \cdot Fe_2O_3$  或有反应



发生, 使渣中  $FeO$  浓度急剧下降。

## 3.8 二元系组元活度系数的实验测定与计算

### 3.8.1 二元系组元活度的实验测定

关于二元系组元活度的实验测量, 一般有如下 4 种方法:

- (1) 蒸汽压法;
- (2) 化学平衡法;
- (3) 电动势法;
- (4) 分配系数法。

这些方法在一般的冶金物理化学实验教科书上有详细的介绍, 此处不再赘述。

### 3.8.2 二元系组元活度系数的计算

#### 3.8.2.1 熔体自由能法——由二元系共晶相图求组元活度(冰点下降法)

对  $A-B$  二元系溶液, 若溶液冷却时形成二元共晶体, 如图 1-3-7 所示, 求组元  $A$  在浓度  $x_A$ , 温度  $T$  时的活度  $a_A^{(l)}$ :

分如下两个步骤:

- (1) 利用标准熔化吉布斯自由能求液相线上组元  $A$  的活度  $a_A^{(l)}$ :

当溶液由温度  $T$  冷却到液相线上  $C$  点, 纯固态  $A$  结晶析出, 此时温度为  $T_B$ , 液相中的组元  $A$  与纯固态  $A$  平衡, 其化学势相等:

$$\mu_A^{(l)} = \mu_A^{(s)} = \mu_A^{*(s)} \quad (1-3-75)$$

式中  $\mu_A^{*(s)}$ ——纯固态  $A$  的化学位。



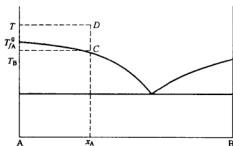


图 1-3-7 A-B 二元共晶相图

定义：液相中组元 A 的活度以纯液态 A 为标准态（实际上是过冷的液态 A）。

$$\mu_A^{(l)} = \mu_A^{*(l)} + RT \ln a_{A(T_B)}^{(l)} \quad (1-3-76)$$

由

$$\mu_A^{(l)} = \mu_A^{*(s)}$$

所以

$$\mu_A^{*(l)} - \mu_A^{*(s)} = -RT \ln a_{A(T_B)}^{(l)} \quad (1-3-77)$$

左边实际上是  $T_B$  温度下组元 A 的标准熔化自由能，即

$$\Delta_{\text{fus}} G_A^0(T_B) = -RT \ln a_{A(T_B)}^{(l)} \quad (1-3-78)$$

以下用近似法求  $\Delta_{\text{fus}} G_A^0(T_B)$

设固态 A 的熔点为  $T_{f,A}$ ，标准熔化焓为  $\Delta_{\text{fus}} H_A^0$ ，在熔点处，由

$$\Delta_{\text{fus}} G_A^0 = \Delta_{\text{fus}} H_A^0 - T_{f,A} \Delta_{\text{fus}} S_A^0 = 0 \quad (1-3-79)$$

可以求出

$$\Delta_{\text{fus}} S_A^0 = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_A^0}{T_{f,A}} \quad (1-3-80)$$

设  $\Delta_{\text{fus}} H_A^0$  与  $\Delta_{\text{fus}} S_A^0$  随温度变化不大，则可求  $T_B$  时

$$\Delta_{\text{fus}} G_A^0(T_B) = \Delta_{\text{fus}} H_A^0 - T_B \frac{\Delta_{\text{fus}} H_A^0}{T_{f,A}} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_A^0 (T_{f,A} - T_B)}{T_{f,A}} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_A^0 \Delta T}{T_{f,A}} \quad (1-3-81)$$

或

$$\frac{\Delta_{\text{fus}} H_A^0 \Delta T}{T_{f,A}} = -RT \ln a_{A(T_B)}^{(l)} = -RT \ln \gamma_{A(T_B)}^{(l)} x_A \quad (1-3-82)$$

(2) 利用正规溶液性质求  $T$  温度下组元 A 的活度  $a_{A(T)}^{(l)}$ ：

设该溶液为正规溶液

由正规溶液的性质， $a = RT_1 \ln \gamma_1 = RT_2 \ln \gamma_2$

所以

$$RT \ln \gamma_{A(T)}^{(l)} = RT_B \ln \gamma_{A(T_B)}^{(l)} \quad (1-3-83)$$

故

$$\ln \gamma_{A(T)}^{(l)} = \frac{T_B \ln \gamma_{A(T_B)}^{(l)}}{T} \quad (1-3-84)$$

即可求得组元 A 在温度  $T$  的活度系数  $\gamma_{A(T)}^{(l)}$

所以

$$a_{A(T)}^{(l)} = \gamma_{A(T)}^{(l)} x_A \quad (1-3-85)$$

## 3.8.2.2 斜率截距法

这种方法是由二元系中的摩尔混合自由能  $\Delta_{\text{mix}} G_m$  求偏摩尔混合自由能  $\Delta_{\text{mix}} G_{1,m}$  及  $\Delta_{\text{mix}} G_{2,m}$ 。

由于  $\Delta_{\text{mix}} G_m = x_1 \Delta_{\text{mix}} G_{1,m} + x_2 \Delta_{\text{mix}} G_{2,m}$

若以纯物质为标准态,可得

$$\Delta_{\text{mix}} G_{1,m} = (G_{1,m}^* + RT \ln a_1) - G_{1,m}^* = RT \ln a_1$$

$$\Delta_{\text{mix}} G_{2,m} = (G_{2,m}^* + RT \ln a_2) - G_{2,m}^* = RT \ln a_2$$

若求出  $\Delta_{\text{mix}} G_{1,m}$  及  $\Delta_{\text{mix}} G_{2,m}$ , 即可求出组元 1、2 的活度。

(1) 先推导两个关系式

$$1) \text{ 由 } x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

$$\text{所以 } \frac{\partial x_2}{\partial n_2} = \frac{\partial \left( \frac{n_2}{n_1 + n_2} \right)_{T, p, n_1}}{\partial n_2} = \frac{1}{n_1 + n_2} + n_2 \left[ - \frac{1}{(n_1 + n_2)^2} \right]$$

$$= \frac{n_1}{(n_1 + n_2)^2} = \frac{x_1}{n_1 + n_2} \quad (1-3-86)$$

或

$$\frac{\partial x_2}{x_1} = \frac{\partial n_2}{n_1 + n_2} \quad (1-3-87)$$

$$2) \text{ 由 } \Delta_{\text{mix}} G_\Sigma = n_1 \Delta_{\text{mix}} G_{1,m} + n_2 \Delta_{\text{mix}} G_{2,m}$$

$\Delta_{\text{mix}} G_\Sigma$  为溶液的混合自由能, 与摩尔混合自由能的关系为

$$\Delta_{\text{mix}} G_\Sigma = (n_1 + n_2) \Delta_{\text{mix}} G_m$$

$$\text{所以 } \Delta_{\text{mix}} G_{2,m} = \left( \frac{\partial \Delta_{\text{mix}} G_\Sigma}{\partial n_2} \right)_{T, p, n_1}$$

$$= \frac{\partial}{\partial n_2} [(n_1 + n_2) \Delta_{\text{mix}} G_m]_{T, p, n_1}$$

$$= \Delta_{\text{mix}} G_m + (n_1 + n_2) \frac{\partial \Delta_{\text{mix}} G_m}{\partial n_2}$$

$$= \Delta_{\text{mix}} G_m + x_1 \frac{\partial \Delta_{\text{mix}} G_m}{\partial x_2} \quad (1-3-88)$$

所以

$$\Delta_{\text{mix}} G_{2,m} = \Delta_{\text{mix}} G_m + (1 - x_2) \frac{\partial \Delta_{\text{mix}} G_m}{\partial x_2} \quad (1-3-89)$$

同理

$$\Delta_{\text{mix}} G_{1,m} = \Delta_{\text{mix}} G_m + (1 - x_1) \frac{\partial \Delta_{\text{mix}} G_m}{\partial x_1} \quad (1-3-90)$$

(2) 由作图法求组元 1、2 两个偏摩尔混合自由能

如图 1-3-8 所示, 对组元 2, 在浓度为  $x_2$  点的  $\Delta_{\text{mix}} G_m$  曲线上做一条切线, 可得

$$\frac{\partial \Delta_{\text{mix}} G_m}{\partial x_2} = \frac{fd}{1-x_2} \text{ 代入式 1-3-8, 得}$$

$$\Delta_{\text{mix}} G_{2,m} = \Delta_{\text{mix}} G_m + (1-x_2) \frac{\partial \Delta_{\text{mix}} G_m}{\partial x_2}$$

所以

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{mix}} G_{2,m} &= \Delta_{\text{mix}} G_m + (1-x_2) \frac{fd}{1-x_2} \\ &= \Delta_{\text{mix}} G_m + fd \end{aligned}$$

(1-3-91)

所以,  $f$  点即为  $\Delta_{\text{mix}} G_{2,m}$ , 同理  $e$  点即为  $\Delta_{\text{mix}} G_{1,m}$

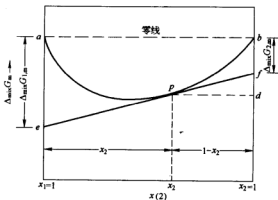


图 1-3-8 作图求两个组元的自由能

$\alpha$  函数法

由吉布斯—杜亥姆方程

$$x_1 dG_{1,m} + x_2 dG_{2,m} = 0 \quad (1-3-92)$$

而

$$G_{1,m} = G_{1,m}^* + RT \ln a_1$$

$$G_{2,m} = G_{2,m}^* + RT \ln a_2$$

所以

$$dG_{1,m} = RT \ln a_1, dG_{2,m} = RT \ln a_2$$

由此得 G-D 方程的另一形式:

$$x_1 d \ln a_1 + x_2 d \ln a_2 = 0 \quad (1-3-93)$$

$$x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = 0 \quad (1-3-94)$$

$$\int_{x_1=1}^{x_1} d\ln\gamma_1 = \int_{x_1=1}^{x_1} -\frac{x_2}{x_1} d\ln\gamma_2 \quad (1-3-95)$$

当  $x_1=1$  时,  $\gamma_1=1, \ln\gamma_1=0$

$$\text{所以} \quad \ln\gamma_1 = \int_{x_1=1}^{x_1} -\frac{x_2}{x_1} d\ln\gamma_2 = \int_{x_2=0}^{x_2} -\frac{x_2}{1-x_2} d\ln\gamma_2 \quad (1-3-96)$$

由分部积分法,  $\int u dv = uv - \int v du$

所以

$$\begin{aligned} \ln\gamma_1 &= -\frac{x_2}{1-x_2} \ln\gamma_2 + \int_{x_2=0}^{x_2-x_2} \ln\gamma_2 d\left(\frac{x_2}{1-x_2}\right) \\ &= -\frac{x_2(1-x_2)}{(1-x_2)^2} \ln\gamma_2 + \int_{x_2=0}^{x_2} \ln\gamma_2 \frac{dx_2}{(1-x_2)^2} \end{aligned} \quad (1-3-97)$$

令  $a_2 = \frac{\ln\gamma_2}{(1-x_2)^2}$  ( $a$  函数)

$$\text{则} \quad \ln\gamma_1 = -a_2 x_1 x_2 + \int_{x_2=0}^{x_2} a_2 dx_2$$

$$\text{或} \quad \ln\gamma_1 = -a_2 x_1 x_2 - \int_{x_1=1}^{x_1} a_2 dx_1 \quad (1-3-98)$$

此式可用图解积分法求得。

## 第四章 相 图

### 4.1 二元系相图基本类型

#### 4.1.1 几个定律

几个定律如下:

(1) 相律:相律是研究热力学体系中物相随组元及体系的其他热力学参数变化的规律。

可用下式表达:

$$F = C - P + 2(\text{温度、压强})$$

式中  $F$ ——自由度;

$P$ ——相数;

$C$ ——独立组元数。

由于钢铁冶金研究的体系基本为定压下的相平衡,所以温度与压强的两个参数中,压强既为恒量,这两个变量成为1个,所以  $F = C - P + 1$

二元系:  $F = 3 - P$ ;

三元系:  $F = 4 - P$ 。

(2) 连续原理:当决定体系状态的参数连续变化时,若相数不变,则相的性质及整个体系的性质也连续变化;若相数变化,自由度变了,则体系各相性质及整个体系的性质都要发生跃变。

(3) 相应原理:对给定的热力学体系,互成平衡的相或相组在相图中有相应的几何元素(点、线、面、体)与之对应。

#### 4.1.2 二元系相图基本类型

对二元系相图,在一般的物理化学教科书上已经有详细的介绍,我们把二元系相图进行分类,并做一个总结。此处:

$L, L_1, L_2$  表示液态溶液;  $A, B$  表示固体纯组元;  $\alpha, \beta, \gamma$  表示固溶体(固体溶液);  $M, M_1, M_2$  表示  $A, B$  间形成的化合物。

##### 4.1.2.1 二元相图划分

从体系中发生的相变反应区分,可分为:

(1) 分解类;

1) 共晶反应—液相冷却时分为两个固相,此固相可以是纯组元,也可能是固溶体或化合物。

液态冷却到共晶温度时,发生如下 6 种类型反应:

$$L = A + B; L = \alpha + \beta; L = M_1 + M_2; L = M + A; L = M + \alpha。$$

以上不同的反应代表一种相图的类型。

2) 共析反应—固溶体或固态化合物在冷却时分解为两个固相(共 12 个类型)。

与共晶反应不同的是,共析反应是当温度降低到共析点时,由固溶体或固态化合物生成两个固相组成的共晶体(如  $A+B, \dots$ )

各种类型的相图发生的共析反应为:

$$\gamma = A + B; \gamma = \alpha + \beta; \gamma = A + \beta; \gamma = M_1 + M_2; \gamma = M + A; \gamma = M + \alpha;$$

$$M = A + B; M = \alpha + \beta; M = A + \beta; M = M_1 + M_2; M = M_1 + A; M = M_1 + \alpha。$$

3) 单晶反应—液态溶液分解为一个固体及另一个组成的液相。

$$L_1 = L_2 + A; L_1 = L_2 + \alpha; L_1 = L_2 + M。$$

(2) 化合类:

1) 包晶反应—体系在冷却时,液相与先结晶出的固相或固溶体化合为另一固相(共 6 类)。

$$L + A = M; L + A = \alpha; L + \alpha = M; L + \alpha = \beta; L + M_1 = M_2; L + M = \alpha。$$

2) 包析反应—体系冷却时,两个固相纯物质、化合物或固溶体生成另外一个固相化合物或固溶体(共 12 类)。

$$A + B = \gamma; \alpha + \beta = \gamma; A + \beta = \gamma; M_1 + M_2 = \gamma; M + A = \gamma; M + \alpha = \gamma;$$

$$A + B = M; \alpha + \beta = M; A + \beta = M; M_1 + M_2 = M; M_1 + A = M; M_1 + \alpha = M$$

#### 4.1.2.2 从相图的基本结构分

(1) 共晶型:如图 1-4-1 所示。

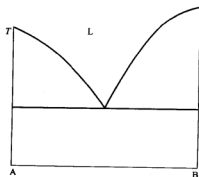


图 1-4-1 二元共晶相图

(2)生成化合物。

1)生成稳定化合物,如图 1-4-2 所示。

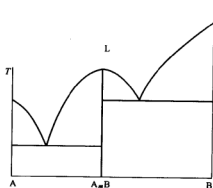


图 1-4-2 生成稳定化合物的二元共晶相图

2)生成不稳定化合物,如图 1-4-3 所示。

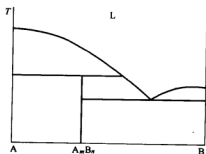


图 1-4-3 生成不稳定化合物的相图

(3)生成固溶体。

1)固态部分互溶,如图 1-4-4 所示;2)固态完全互溶的固溶体,如图 1-4-5 所示;3)固相部分互溶,并有转溶点(包晶点),如图 1-4-6 所示;4)含有最高(或最低)点连续互溶,如图 1-4-7 所示;5)液相部分互溶,如图 1-4-8 所示。

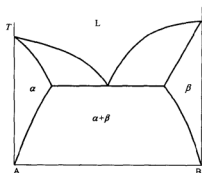


图 1-4-4 固态部分互溶

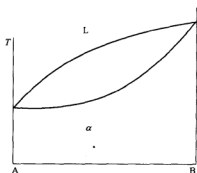


图 1-4-5 固态完全互溶

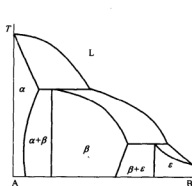


图 1-4-6 固态部分互溶,有转溶点

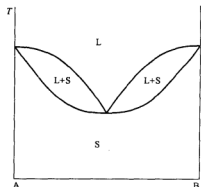


图 1-4-7 连续互溶

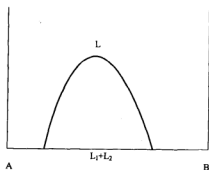


图 1-4-8 液相部分互溶



## 4.2 三元系相图

我们先用相律对三元系相图作以分析:独立组元数为 3, 所以

$$F = C - P + 1 = 4 - P$$

若相数  $P=1$  (至少), 则最大自由度  $F=3$ ;

若相数  $F=0$  (至少), 则最多相数  $P=4$ 。

### 4.2.1 三元系浓度三角形的性质

浓度三角形的构成: 如图 1-4-9 所示。

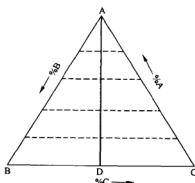


图 1-4-9 浓度三角形示意图

在图中, 各字母及线的意义如下:

等边三角形顶点 A、B、C 分别代表纯物质; A 的对边 BC 代表 A 成分为零; 自 A 点作 BC 边的垂线 AD, 并将其划分为 5 等份, 则每份为 20%; 逆时针方向自 C 至 A, 自 A 至 B, 自 B 至 C 分别代表 A、B、C 各组元浓度。

#### 4.2.1.1 垂线、平行线定理

从等边三角形 ABC 内任一点 P 向三个边画三条垂线, 这三条垂线之和等于三角形的高, 也即:  $PG + PE + PF = AD$ ; 如图 1-4-10 所示。

从等边三角形 ABC 内任一点 P 画三个边的平行线, 则三条平行线之和等于任一边长, 也即:  $PM + PL + PK = AC$  (或 AB 或 BC)。如图 1-4-11 所示。

#### 4.2.1.2 等含量规则

在等边三角形中画一条平行于任一边的线, 则该条线任何一点有一个组元的成分是不变的, 这个组元就是对应这个边的顶点的物质, 如图 1-4-12 所示,  $x_1$ 、 $x_2$ 、 $x_3$  点含 A 相同。

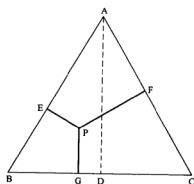


图 1-4-10 垂线定理示意图

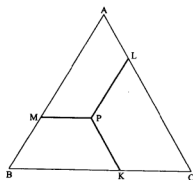


图 1-4-11 平行线定理示意图

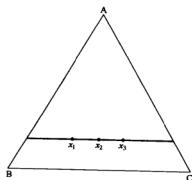


图 1-4-12 等含量规则示意图

## 4.2.1.3 定比例规则

从一顶点画一条斜线到对边,则该条斜线上的任何点,由其他二顶点所代表的二组分成分之比是不变的。如图 1-4-13 所示,  $x_1, x_2, x_3$  三点,  $\frac{\%B}{\%C} = \frac{NC}{BN} = \text{常数}$ 。

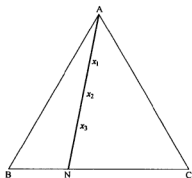


图 1-4-13 定比例规则示意图

## 4.2.1.4 直线规则

在三元系中,由两个不同组成的体系 D、E 混合而成一个总体系 F,则总体系 F 的组成点一定,在 D、E 两体系的连接线上,而且两体系的质量比由杠杆规则确定。

$$\frac{W_D}{W_E} = \frac{\overline{FE}}{\overline{DF}}$$

式中  $W_D$ ——体系 D 的质量;

$W_E$ ——体系 E 的质量。

如图 1-4-14 所示,以上规则可以证明。

证明:过 D、F、E 分别做 BC 边的垂线 DN、FQ、ER;过 D、F 分别做 BC 边的平行线 DK、FL。由浓度三角形的原理可以得出:

DN——体系 D 中含 A 的质量分数;

FQ——体系 F 中含 A 的质量分数;

ER——体系 E 中含 A 的质量分数。

就含 A 量而言,  $W_F \cdot \overline{FQ} = W_D \cdot \overline{DN} + W_E \cdot \overline{ER}$

所以  $(W_D + W_E) \cdot \overline{FQ} = W_D \cdot \overline{DN} + W_E \cdot \overline{ER}$

$$W_D \cdot (\overline{FQ} - \overline{DN}) = W_E \cdot (\overline{ER} - \overline{FQ})$$

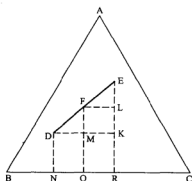


图 1-4-14 直线规则示意图

或

$$W_D \cdot \overline{FM} = W_E \cdot \overline{EL}$$

所以

$$\frac{W_D}{W_E} = \frac{\overline{EL}}{\overline{FM}}$$

根据相似三角形原理,  $\frac{\overline{EL}}{\overline{FM}} = \frac{\overline{FE}}{\overline{DF}}$

所以

$$\frac{W_D}{W_E} = \frac{\overline{EF}}{\overline{DF}}$$

#### 4.2.1.5 重心规则

在浓度三角形 ABC 内,若三个已知成分和质量的体系混合,他们在三元系相图处于  $x$ 、 $y$ 、 $z$  位置,则其混合后所形成的新的体系 p 点位于这个三角形的重心位置;如图 1-4-15 所示。这三个相的相对量为

$$\frac{W_x}{W_p} + \frac{W_y}{W_p} + \frac{W_z}{W_p} = \frac{px'}{xx'} + \frac{py'}{yy'} + \frac{pz'}{zz'}$$

或

$$\frac{W_x}{W_p} = \frac{px'}{xx'} \quad W_x = \frac{px'}{xx'} \cdot W_p$$

$$\frac{W_y}{W_p} = \frac{py'}{yy'} \quad \Rightarrow \quad W_y = \frac{py'}{yy'} \cdot W_p$$

$$\frac{W_z}{W_p} = \frac{pz'}{zz'} \quad W_z = \frac{pz'}{zz'} \cdot W_p$$

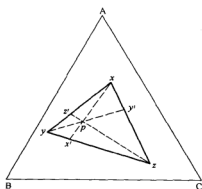


图 1-4-15 重心规则示意图

## 4.2.2 简单共晶型三元系相图

### 4.2.2.1 图的构成

如图 1-4-16 所示,三元系实际是由三个二元系组成,但二元系过渡到三元系的过程是:  
A—B 二元系:液相线  $ae_1$ 、 $be_1$ 、 $e_1$  为共晶点。

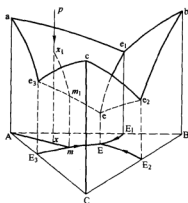


图 1-4-16 共晶型三元系相图

加入组元 C, 共晶点  $e_1$  将沿  $e_1e$  下降到  $e$ ,  $e_1e$  称为二元共晶线。  
A—C 二元系:液相线  $ae_3$ 、 $ce_3$ 、 $e_3$  为共晶点。

加入组元 B, 共晶点  $e_3$  将沿  $e_3e$  下降到  $e$ ,  $e_3e$  称为二元共晶线。  
B—C 二元系:液相线  $be_2$ 、 $ce_2$ 、 $e_2$  为共晶点。

加入组元 A, 共晶点  $e_2$  将沿  $e_2e$  下降到  $e$ ,  $e_2e$  称为二元共晶线。

三元系的构成是:

三元共晶点  $e$  比  $e_1$ 、 $e_2$ 、 $e_3$  都低, 是四相平衡点 (A、B、C 3 个固相, 1 个液相)。根据相律可以计算,  $e$  点自由度  $F=0$ 。每个二元系的二元共晶点都因第三组元的加入而在三元系中形成二元共晶线, 共 3 条,  $e_1e$ 、 $e_2e$ 、 $e_3e$ ; 同时每个二元系的液相线都因第三组元的加入而在三元系中形成液相面, 共 3 个, 分别为  $ae_1ee_3$ 、 $be_1ee_2$ 、 $ce_2ee_3$ ; 3 个液相面上分别是 3 个固相纯组元与 1 个液相平衡。

将空间结构的三元系投影到三元系的浓度三角形上, 三个二元系的共晶点分别为  $E_1$ 、 $E_2$ 、 $E_3$ , 三元共晶点  $e$  的投影是  $E$ , 三条二元共晶线的投影分别是  $E_1E$ 、 $E_2E$ 、 $E_3E$ 。

#### 4.2.2.2 冷却组织及其量

假设在三元系液相中一体系 P 点, 如图 1-4-16 及 1-4-17 所示, 分析其冷却过程:

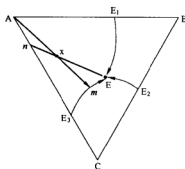


图 1-4-17 P 点的冷却过程

首先将 P 点投影到浓度三角形中, 得  $x$  点 (一相, 三组元, 自由度为 3)。

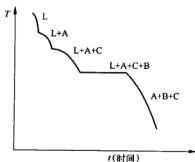


图 1-4-18 P 点的冷却曲线

(1) P 点冷却到液相面上, 析出固相 A; (二相, 三组元, 自由度为 2);

(2) 随着 A 的析出, 液相成分变化沿 xm 方向进行, 到  $E_3E$  线上的 m 点时, 开始有纯固相 A、C 共同析出。(三相, 自由度为 1);

在 C 即将析出但还没有析出的时刻, 纯固相 A 与液相 m 的量可由杠杆定律求出:

$$\frac{W_A}{W_m} = \frac{xm}{Ax}$$

(3) 继续冷却, 液相成分沿二元共晶线 mE 移动, 二固相 A、C 同时析出, 直至 E。(四相, 自由度为 0)

初至 E 点时, B 即将析出但还没有析出时, 纯固相 A、C 的量与液相  $W_E$  的量亦可由直线规则求出:

$$\frac{W_A + W_C}{W_E} = \frac{x E}{n x}$$

(4) 在 E 点全部结晶为固体 A+B+C, 液相消失, 为三相, 自由度为 1。

#### 4.2.2.3 等温线与等温截面

以 Pb—Sn—Bi 为例, 如 1-4-19 所示。

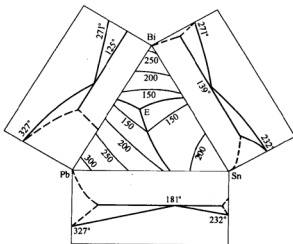


图 1-4-19 Pb—Sn—Bi 等温线

在该图上, 作  $150^{\circ}\text{C}$  的等温截面, 如图 1-4-20 所示, 其中 Pb—f—Sn 所构成的三角形称为结线三角形, 是  $S_{Pb} + S_{Sn} + L$  三相区。

#### 4.2.3 具有一个稳定二元化合物的三元系相图

如图 1-4-21 所示, 可以看出: 化合物 D 与 C 点相连。向 D 中加入 C 时, 体系的组成将

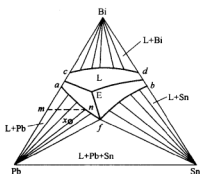


图 1-4-20 150°C 等温截面图

沿直线 DC 移动；D—C 形成一个新的二元系，K 点是该二元系的共晶点；共晶线的箭头代表温度降低的方向；CD 线将 ABC 三元系分成 ACD、DCB 两个三元系，每个三元系的处理与单个三元系的处理方法相同。

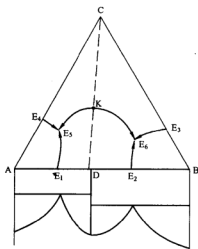


图 1-4-21 具有一个稳定二元化合物的三元系相图

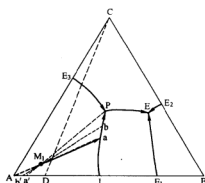
#### 4.2.4 具有一个二元不稳定化合物的三元系相图

##### 4.2.4.1 具有一个二元不稳定化合物的三元系相图特点

如图 1-4-22 所示，该图的特点：





图 1-4-23  $M_1$  点的冷却过程示意图

由  $A \rightarrow a'$ , A, D 比例由杠杆原理确定; 液相组成的变化方向由  $a \rightarrow p$ 。

期间, 如液相进行到 b 点, 则固相组成变化到  $b'$  点, 根据杠杆定律, 可以确定:

$$\text{液相与固相的比例: } \frac{W_{L_2}}{W_{S_2}} = \frac{b'M_1}{bM_1}$$

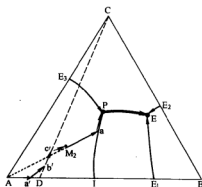
$$\text{固相中 A 与 D 的比例: } \frac{W_A}{W_D} = \frac{b'D}{Ab'}$$

(4) 随着冷却的进行, 液相组分变化到 P 点, 发生三元共晶反应,  $L_P = A + D + C$  固相组分则变化到  $a'$ ;

(5) 液相在 P 点进行共晶反应, 其量越来越少, 直至消失; 固相组分则由  $a'$  点变化至  $M_1$ , 形成 3 个共晶的固相, 其比例正是在浓度  $\triangle ACD$  中  $M_1$  点的 A、C、D 的含量。

B  $M_2$  冷却过程

首先, 如图 1-4-24 所示, 必须明确以下 3 点:

图 1-4-24  $M_2$  冷却过程

(1)  $M_2$  位于  $\triangle DCB$  内, 凝固结束时, 所得固相为 B, C, D;

(2)  $M_2$  位于 DC 线右侧, 首先发生二元包晶反应, 是液相与先结晶出的固相 A 反应, 生成 D, 当液相组分变化到 P 点时, 开始发生三元包晶反应, 反应结束后液相过剩 (与二元系比较), 固相 A 消失;

(3) 三元包晶反应结束后, 随着冷却的进行, 过剩的液相组分沿  $\overrightarrow{PE}$  方向变化, 同时发生二元共晶反应,  $L_{P-E} = D + C$ , 移动至 E, 发生三元共晶反应, 得 D、C、B 三元共晶体结束。

$M_2$  点的冷却过程如下:

(1) 连接  $AM_2$ , 组成为  $M_2$  的液体冷却到液相面上时, 体系中析出固相 A; 此时, 液相成分沿  $\overrightarrow{AM_2}$  延长线方向变化, 固相 A 量不断析出。

(2) 液相  $M_2$  组分变化到 IP 线上 a 点, 发生二元包晶反应:  $L_a + A = D$ 。

此后, 液相由 a 向 P 方向变化; 固相由 A 向 D 方向变化; 液相与固相比例, 及固相中 A 与 D 的比例分别由杠杆定律确定。

(3) 液相组分变化至 P 点发生三元包晶反应, 产生固相 D 和 C



随着包晶反应的进行, 液相  $L_P$  与固相 A 不断减少, 固相 C 与固相 D 不断增加。

此时, 液相成分在 P 点不变;

固相 A、D、C 的组成由  $a'$  变化到  $b'$ 。

(4) 在 P 点发生的三元包晶反应最终以固相 A 的消失而结束, 此时液相组分由 P 点向 E 点移动, 与此同时发生二元共晶反应,  $L_{P-E} = D + C$ ;

固相组分 (仅有固相 D 和 C) 由  $b'$  向  $c'$  方向移动;

(5) 液相组分变化到 E 点, 发生三元共晶反应  $L_E = S_C + S_D + S_B$ , 随着反应进行, 液相组分不变, 液相的量不断减少, 直至完全消失;

固相在  $c'$  点, 由于固相 B 的生成, 其组成由  $c'$  向  $M_2$  移动;

当液相在 E 点消失时, 固相组成到达  $M_2$ ,  $M_2$  是由固相 D、C、B 组成的共晶体, 其总量与冷却前的液相量相当; 三个固相的分量根据浓度三角形  $\triangle DCB$  确定。

C  $M_3$  点冷却过程

首先, 如图 1-4-25 所示, 我们必须明确以下 3 点, 并注意与  $M_2$  的区别:

(1)  $M_3$  位于  $\triangle DCB$  内, 凝固结束时, 所得固相为 B、C、D, 这点与  $M_2$  相同;

(2)  $M_3$  位于 DC 线右下侧, 首先发生二元包晶反应, 是液相与先结晶出的固相 A 反应, 生成 D, 当液相组分没有变化到 P 点时, 由于固相 A 的提前消失, 二元包晶反应结束, 不会发生三元包晶反应;

(3) 随着冷却的进行, 过剩的液相组分沿  $\overrightarrow{a'b'}$  方向变化, 同时析出固相 D; 当液相组分变化到  $b'$  点时, 发生二元共晶反应,  $L_{b'-E} = D + C$ , 移动至 E, 发生三元共晶反应,  $L_E = S_C + S_D + S_B$ , 得 D、C、B 三元共晶体结束。

此点位于  $\triangle DBC$  中, 冷却结束固相产物为 D、B、C。

冷却过程如下:



$$R_1 = R - D^- + D^+ \geq 0$$

式中  $R_1$  ——邻接两个相区边界的维数；

$R$  ——相图的维数；

$D^-$  ——从一个相区进入邻接相区后消失的相数；

$D^+$  ——从一个相区进入邻接相区后新出现的相数。

(2) 相区邻接规则的 3 个推论：

1) 两个单相区相毗邻只能是一个点，且为极点，如图 1-4-26 所示；

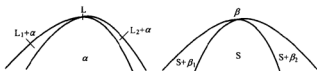


图 1-4-26 两个单相区毗邻示意图

2) 两个两相区不能直接毗邻，或被单相区隔开或被零变线隔开，如图 1-4-27 所示；

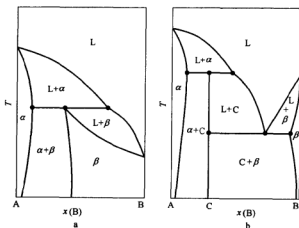


图 1-4-27 零变线毗邻示意图

3) 单相区与零变线只能相交于特殊组成的点，两个零变线必然被它们所共有的两个两相区分开。

以下对结合图 1-4-28 所示的相区，对以上规则和推理加以理解和说明。

**例 1-4-1** 试计算 1 相区进入 2 相区，1、2 相区边界的维数。

**解：**1 相区只有液相 L，进入 2 相区后有固相 B 产生，所以  $D^+ = 1$ ；进入 2 相区后液相 L

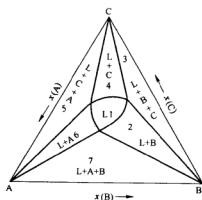


图 1-4-28 相区邻接示例

还存在,即没有旧相消失,所以  $D^- = 0$ ; 相图为二维,  $R = 2$ 。

所以

$$R_1 = 2 - 0 - 1 = 1$$

说明: 1 相区与 2 相区边界是一维的,即有一条线。

**例 1-4-2** 计算 1 相区进入 7 相区, 1, 7 相区边界的维数。

**解:** 1 相区进入 7 相区, 新增固相 A, B, 所以  $D^+ = 2$ ;

液相 L 还存在, 即没有旧相消失, 所以  $D^- = 0$ ;

相图维数为二维,  $R = 2$ 。

所以

$$R_1 = 2 - 0 - 2 = 0$$

这说明 1 相区与 7 相区边界维数是 0, 在图上是一个点。

#### 4.3.2 相界线构筑规则

规则 1:

在三元系中, 单相区与两相区邻接的界线的延长线, 必须同时进入 2 个两相区或 1 个三相区, 否则, 构筑错误。如图 1-4-29 所示。

规则 2:

在二元系中, 单相区与两相区邻接的界线延长线必须进入两相区, 不能进入单相区。或者说, 单相区两条边界线的交角小于  $180^\circ$ 。如图 1-4-30 所示。

#### 4.3.3 复杂三元系二次体系副分规则

对构筑含有二元或三元化合物的复杂的三元系相图, 一般是将这个三元系分为若干个简单的三元系。

含有一个化合物的三元系二次体系副分规则:

(1) 若体系中只有一个二元化合物, 副分规则规定, 将这个二元化合物与其对面的顶点

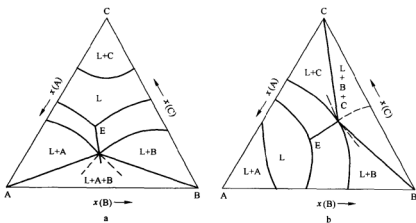
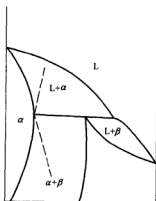


图 1-4-29 三元系界线的构筑规则

a—单相区与两相区界线的延长线进入一个三相区；

b—单相区与两相区界线的延长线同时进入两个两相区

图 1-4-30 单相区两条边界区的交角小于  $180^\circ$  的情况

连接起来,形成两个三元系相图；

(2)若体系中存在一个三元化合物,则将这个三元化合物与相图的三个顶点连起来,形成三个三元系相图。

含有两个以上化合物的三元系二次体系副分规则：

(1)连线规则：连接固相成分代表点的直线,彼此不能相交；

(2)四边形对角线不相容原理：三元系中任意四个固相代表点构成的四边形,只有一条对角线上的两个固相可平衡共存。

以上划分经常是不惟一的,其判定有两种方法。

## (1) 实验法

例 1-4-3 A-B-C 三元系形成 2 个二元化合物  $D_1, D_2$ , 如图 1-4-31 所示。

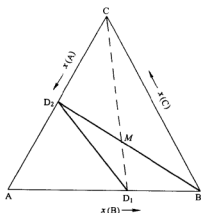


图 1-4-31 有 2 个二元化合物的三元系

解: 由图可以看出,  $D_1D_2$  连线可确定; 但另外一条连线是  $D_2B$  还是  $D_1C$ ?

实验法: 连  $D_1C$  与  $D_2B$  交于  $M$  点, 将  $M$  点的熔体熔化成液体, 再冷却作物相分析。

若出现  $D_2$  与  $B$  两相, 则  $D_2B$  连线正确, 若出现的是  $D_1$  与  $C$  两相, 则  $D_1C$  连线正确。

## (2) 计算法

由组元之间反应的  $\Delta G^\circ$  代入相应温度判断哪些可以平衡共存?

例 1-4-4 Nb-C-O 三元系, 共有 4 个二元化合物 NbC、NbO、NbO<sub>2</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 如图 1-4-32 所示, 在 298K 下, 副分二次体系。

解: 从图 1-4-32 可以看出, NbO 与 NbC 的连线是没有争议的; 但是 C 与 NbO、NbO<sub>2</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NbC 与 NbO<sub>2</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 都是可以连接的, 若都连接, 必然违反“连线规则”和“四边形对角线不相容原理”, 以下从热力学方法判断哪些连线是正确的, 哪些是不正确的?

(1) 在 C-Nb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NbO<sub>2</sub>-NbC 四边形中,  $\frac{1}{2}C_{(s)} + \frac{5}{2}NbO_2 = \frac{1}{2}NbC + Nb_2O_3$ ;

查表得:  $\Delta_r G^\circ = 8160 + 34.35T \text{ (J/mol)}$

$T = 298K$  时,  $\Delta_r G^\circ > 0$

所以反应逆向进行, C 与 NbO<sub>2</sub> 可以稳定存在。

故 C 与 NbO<sub>2</sub> 连线确定。

以上方法, 也证实了 NbC 与 Nb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、O 连线不可能, 因为此两条线若存在, 必然与 C-NbO<sub>2</sub> 连线相交, 违反“副分规则”。

(2) 对 C-NbC-NbO-NbO<sub>2</sub> 四边形, 反应。



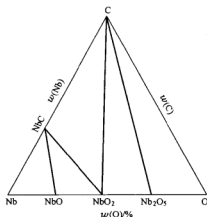
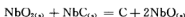


图 1-4-32 Nb-C-O 二次副分



查表得:  $\Delta_r G^\circ = 113390 + 7.11T (\text{J/mol})$

$T=298\text{K}$  时,  $\Delta_r G^\circ > 0$

所以  $\text{NbO}_2$  与  $\text{NbC}$  平衡共存。

$\text{NbO}_2$  与  $\text{NbC}$  连线正确。

最后,就剩下 C 与  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  的连线了,别无选择。

#### 4.3.4 切线规则

相分界线上任意一熔体,在结晶时析出的固相成分,由该点切线与相成分点(析出相浓度三角形之边)的连线之交点表示。

- (1) 当交点位于浓度三角形边上,则这段分界线是低共溶线;
- (2) 当交点位于浓度三角形边的延长线上,则该段分界线是转溶线。

**例 1-4-5** 如图 1-4-33 所示的浓度三角形中,在  $e_1E$  线上自  $L_1-L_0-L_2$ ,经历二元共晶线(低共溶线)经  $L_0$  后转为转溶线。

首先,  $L_1, L_0, L_2$  都在 A-B 的分界线上,所以切线方向指向 A-B 边。

$L_1$  点:切线  $L_1S_1, S_1$  是固相成分点,共晶反应  $L=A+B$ 。

(1) 随着温度降低,液相组分沿  $e_1E$  方向移动;固相沿  $e_1B$  方向移动。液相移到  $L_0$  点,固相移到 B 点,此时固相析出为纯 B。

(2) 温度再继续下降,液相组分由  $L_0$  点向 E 方向移动,如  $L_2$  点;固相由 B 向 AB 延长线方向移动,如  $S_2$ 。此时,发生包晶反应:  $L+A=B$ 。即液相与原先结晶出的 A 发生包晶反应,使 B 不断增加。

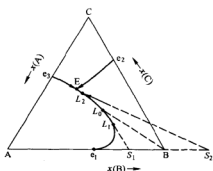


图 1-4-33 切线规则

#### 4.3.5 阿尔克马德规则(罗策印规则)

在三元系中,若平衡共存的两个相成分点的连线(或其延长线)与划分这两个相的分界线(或延长线)相交,则交点是分界线的最高温度点。

如图 1-4-34 所示, M 点是  $E_1E_2$  线上温度最高点。

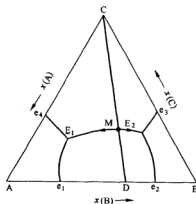


图 1-4-34 阿尔克马德规则

#### 4.3.6 零变点判断规则

零变点—复杂三元系中,3 条相界线的交点,由于其自由度为零,称为零变点。

零变点判断规则：

(1)若降温矢量的方向指向同一点,则此点为三元共晶点；

(2)若降温矢量不全指向3条界线的交点,则此点为三元转溶点。

转溶点可分两类：

(1)第一类转溶点：有一条相界线的降温矢量背离交点,也叫单降点,如图 1-4-35a 所示,反应为：



(2)第二类转溶点：有2条相界线的降温矢量背离交点,也叫双降点,如图 1-4-35b 所示,反应为：

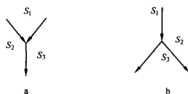
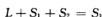


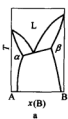
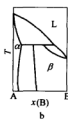
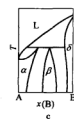


图 1-4-35 零变点判断规则

## 4.4 相图正误的判断

### 4.4.1 用相律判断

通成相图经常出现的错误,可以直接用相律判断,可见表 1-4-1。

表 1-4-1 用相律判断相图正误

图例			
原理	三相平衡共存时,自由度 $F = 2 - 3 + 1 = 0$ ,组成、温度皆不变	二元系相图,对 $F = 0$ ,三项平衡。	$F = 0$ 时,出现 $L = \alpha + \beta + \delta$ 四相平衡
错误	温度不恒定	出现四相平衡	不应出现  区域
正确	低共熔点应为一曲线	$\beta$ 区域应为 	

## 4.4.2 用相图构造规则判断

用相区邻接规则及相界线构筑规则及推论判断。我们也把常出现的错误见表 1-4-2。

表 1-4-2 用相图构造规则判断

图 例	错 误	违背原则
	<p>有两条相界线的延长线分别进入 1 个三相区和 1 个二相区</p>	<p>两条相界线的延长线必须同时进入 2 个两相区和 1 个三相区</p>
	<p>两边相界线的延长线同时进入 1 个单相区</p>	<p>两边相界线的延长线必须同时进入 2 个两相区或 1 个三相区</p>
	<p>两个单相区被 1 个两相区分开</p>	<p>两个单相区相毗邻只能是 1 个点, 且是极点</p>
	<p>单相区 <math>\alpha</math> 两条边界线交角大于 <math>180^\circ</math></p>	<p>二元系中, 单相区与两相区邻接的界线必须进入两相区, 不能进入单相区。或单相区两边界线的交角小于 <math>180^\circ</math></p>

#### 4.4.3 应用热力学数据判断

相图和热力学平衡之间永远是一致的,因为相图是来源于热力学的平衡,或者绘制相图是在热力学平衡下取得的,所以我们完全可以用热力学数据来检验相图的正确性或合理性。

该方法往往是利用热力学中已知的函数,如熔化焓,熔化温度等对相图的合理性做出判断,这在文献中都有报道,在此不再叙述。



## **第二篇 现代冶金物理化学理论**

研究现代冶金物理化学与普通冶金物理化学有很多区别,这一部分所达到的目的和掌握该部分内容需要如下两个方面的知识:

**第一方面是 现代冶金物理化学理论的任务。其中包括:**

(1) 对溶液及其组元的热力学性质进行进一步研究。找出溶液的热力学性质与其组成的关系;建立几种常规的热力学模型。对金属熔体和熔渣的活度进行理论计算;

(2) 研究多相多元系的平衡问题。用非线性方程计算多相多元系平衡时的组成;

(3) 深入研究冶金反应动力学规律。重点从反应的机理入手,从而找出提高反应速率、缩短冶炼时间、增加反应器生产率途径。

**第二方面是 研究冶金物理化学所需的理论基础。其中包括:**

(1) 统计热力学原理与方法;

(2) 非线性规划的数学理论;

(3) 基础物理化学的基本理论;

(4) 计算机 FORTRAN 或 BASIC 等语言。



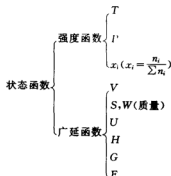


# 第一章 溶液的热力学性质

## 1.1 溶液及其热力学量

溶液可分为实际溶液和理想溶液。

溶液的描述用状态函数。



(1) 广延函数。

也称为广度性质 (extensive properties), 又称为容量性质 (capacity properties)。

特点如下:

- 1) 其数值与体系的数量成正比;
- 2) 具有加和性;
- 3) 在数学上是一次齐函数。

(2) 齐函数: 若  $f(\lambda x, \lambda y, \lambda z) = \lambda^n f(x, y, z)$ , 则称  $f(x, y, z)$  为  $n$  次齐函数。

齐函数的 3 个重要性质:

1) 若  $F(x, y, z)$  是  $m$  次齐函数,  $\Phi(x, y, z)$  是  $n$  次齐函数

则  $\frac{F(x, y, z)}{\Phi(x, y, z)}$  为  $(m-n)$  次齐函数。

2) 设  $f(x, y)$  是  $n$  次齐函数, 则有

$$x \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_y + y \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right)_x = n f(x, y) \quad (\text{欧勒定理})$$

3) 若  $F(x, y)$  是  $n$  次齐函数, 则该函数对任一变量偏微商后所得的函数为  $(n-1)$  次齐函数。

例: 两种理想气体混合后, 其体积  $V = \frac{n_1 + n_2}{P} RT$

等温等压下,  $V = f(n_1 + n_2)$

又  $f(\lambda n_1, \lambda n_2) = \lambda f(n_1, n_2)$

由于  $V$  是广延函数, 所以,  $V$  是  $n_i$  的一次齐函数

所以 
$$n_1 \left( \frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2} + n_2 \left( \frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{T, P, n_1} = V \quad (\text{欧勒定理})$$

从数学推导的结果和以前的热力学结果完全一致。

(3) 强度函数或强度性质(intensive properties)。

其特点如下:

1) 不具加和性。其数值取决于体系自身的特性, 与体系的数量无关;

2) 在数学上是零次齐函数;

3) 某种广度性质除以物质的量后成为强度性质(或两种广度性质相除, 由性质 1); 两个一次奇函数相除是零次齐函数。

### 1.1.1 偏摩尔量与集合量

体系的任一广度性质  $G = f(T, P, n_1, n_2, \dots)$

定义:  $G_{i,m} = \lim_{n_i \rightarrow 0} \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}$  为溶液的偏摩尔量

所以

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} dn_i$$

或由欧勒定理, 在  $T, P$  一定时,

$$G = \sum n_i G_{i,m} \quad (2-1-1)$$

1 mol 溶液  $G$

$$G_m = \frac{G}{\sum n_i} \quad x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$$

所以

$$G_m = \sum x_i G_{i,m}$$

### 1.1.2 混合偏摩尔自由能与混合自由能

例:  $T, P$  一定时, 使液态 Fe 和 Si 混合, 成为具有组成为  $x_{Si}$  的溶液。

$$Si_{(l)} = Si_{(x_{Si})}$$

混合前后 Si 的自由能变化  $\Delta_{mix} G_{Si} = G_{Si,m} - G_{Si,m}^{\circ}$ , 即将溶液中的 Si 和作为标准态的纯液体 Si 之间自由能之差, 定义为 Si 的混合偏摩尔自由能。通常用  $\Delta_{mix} G_{Si}$  表示

$$\Delta_{mix} G_{Si} = G_{Si,m} - G_{Si,m}^{\circ} = RT \ln a_{Si} \quad (2-1-2)$$

一般地, 对  $i$  个组元形成溶液, 混合前各纯物质自由能之总和

$$G^{\circ} = \sum n_i G_{i,m}^{\circ} \text{ 或 } G_m^{\circ} = \sum x_i G_{i,m}^{\circ}$$

则

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{mix}} G &= G - G^{\circ} \\ &= \sum n_i (G_{i,m} - G_{i,m}^{\circ}) \\ &= \sum n_i \Delta_{\text{mix}} G_i \\ &= \sum n_i RT \ln a_i\end{aligned}$$

或

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{mix}} G_m &= G_m - G_m^{\circ} \\ &= \sum x_i \Delta_{\text{mix}} G_i = RT \sum x_i \ln a_i\end{aligned} \quad (2-1-3)$$

思考:混合偏摩尔自由能与标准溶解自由能的联系与区别?

### 1.1.3 过剩自由能(或超额自由能)

若混合过程为理想混合

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{mix}} G_{i,\text{id}} &= RT \ln x_i \\ \Delta_{\text{mix}} G_{m,\text{id}} &= \sum x_i \Delta_{\text{mix}} G_{i,\text{id}} = RT \sum x_i \ln x_i\end{aligned}$$

定义

$$\Delta_{\text{mix}} G_i^{\text{E}} = \Delta_{\text{mix}} G_i - \Delta_{\text{mix}} G_{i,\text{id}} = RT \ln \gamma_i$$

为组元 i 的过剩偏摩尔自由能或超额偏摩尔自由能。全部溶液的超额自由能为

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{mix}} G_m^{\text{E}} &= \Delta_{\text{mix}} G_m - \Delta_{\text{mix}} G_{m,\text{id}} = \sum x_i \Delta_{\text{mix}} G_i - \sum x_i \Delta_{\text{mix}} G_{i,\text{id}} \\ &= RT (\sum x_i \ln a_i - \sum x_i \ln x_i) \\ &= RT \sum x_i \ln \gamma_i\end{aligned} \quad (2-1-4)$$

为溶液的过剩摩尔自由能。

### 1.1.4 偏摩尔自由能的增量

在等  $T, P$  下, 往 1-2 二元系稀溶液(1—溶剂、2—溶质)中加入另外一组元 3, 构成 1-2-3 三元系溶液。组元 3 对组元 2 作用的结果, 使组元 2 在原来的二元系溶液中的偏摩尔自由能发生变化。

$$\Delta G_{2,m}^{(3)} = G_{2,m}^{(2)} - G_{2,m}^{(3)}$$

上式中  $G_{2,m}^{(2)}$  和  $G_{2,m}^{(3)}$  各为组元 2 在二元系和三元系中偏摩尔自由能。 $\Delta G_{2,m}^{(3)}$  为组元 2 的偏摩尔自由能的增量。

根据稀溶液中组元的浓度表示法不同, 其表示法如下:

$$\begin{cases} \Delta G_{2,m}^{(x)3} = G_{2,m}^{(x)2} - G_{2,m}^{(x)3} & (\text{溶液浓度用质量分数}) \\ \text{或 } \Delta G_{2,m}^{(x)3} = G_{2,m}^{(x)2} - G_{2,m}^{(x)3} & (\text{溶液浓度用摩尔分数}) \end{cases} \quad (2-1-5)$$

## 1.2 溶液偏摩尔量关系式

### 1.2.1 吉布斯-杜亥姆方程

$$\sum n_i dG_{i,m} = 0 \quad \text{或} \quad \sum x_i dG_{i,m} = 0 \quad (2-1-6)$$

下面由齐函数的性质证明

证明:等温等压下

$$\begin{aligned} G &= G(n_1, n_2, \dots, n_i, \dots) \\ dG &= \sum G_{i,m} dn_i \end{aligned} \quad (2-1-7)$$

因为  $G$  是齐函数

由欧勒定律,再加上  $G$  是一次齐函数的条件

$$\sum n_i \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = G(n_1, n_2, \dots)$$

或

$$\sum n_i G_{i,m} = G(n_1, n_2, \dots) \quad (2-1-8)$$

方程两边同时微分,并将式 2-1-7 代入,得

$$\sum G_{i,m} dn_i + \sum n_i dG_{i,m} = \sum G_{i,m} dn_i \quad (2-1-9)$$

两边比较,得

$$\sum n_i dG_{i,m} = 0$$

### 1.2.2 偏摩尔量的求法

偏摩尔量的求法如下:

(1) 已知一个组元的偏摩尔量求另一个组元的偏摩尔量

对二元系

$$x_1 dG_{1,m} + x_2 dG_{2,m} = 0$$

两边同除  $dx_1$ , 由  $dx_1 = -dx_2$ , 得出

$$x_1 \left( \frac{\partial G_{1,m}}{\partial x_1} \right)_{T,P} = x_2 \left( \frac{\partial G_{2,m}}{\partial x_2} \right)_{T,P} \quad (2-1-10)$$

(2) 由溶液的摩尔量确定其偏摩尔量

$$G_m = x_1 G_{1,m} + x_2 G_{2,m} \quad (2-1-11)$$

$$\begin{aligned} dG_m &= x_1 dG_{1,m} + x_2 dG_{2,m} + G_{1,m} dx_1 + G_{2,m} dx_2 \\ &= G_{1,m} dx_1 + G_{2,m} dx_2 \end{aligned}$$

两边同除以  $dx_1$  (利用  $dx_1 = -dx_2$ )

所以

$$\left(\frac{\partial G_m}{\partial x_1}\right)_{T,P} = G_{1,m} - G_{2,m} \quad (2-1-12)$$

$$x_2 \left(\frac{\partial G_m}{\partial x_1}\right)_{T,P} = x_2 G_{1,m} - x_2 G_{2,m}$$

将式 2-1-7 代入式 2-1-8

$$G_m + x_2 \left(\frac{\partial G_m}{\partial x_1}\right)_{T,P} = G_{1,m}(x_2 + x_1) = G_{1,m}$$

所以

$$G_{1,m} = G_m + x_2 \left(\frac{\partial G_m}{\partial x_1}\right)_{T,P} = G_m + (1 - x_1) \left(\frac{\partial G_m}{\partial x_1}\right)_{T,P}$$

$$G_{2,m} = G_m + x_1 \left(\frac{\partial G_m}{\partial x_2}\right)_{T,P} = G_m + (1 - x_2) \left(\frac{\partial G_m}{\partial x_2}\right)_{T,P} \quad (2-1-13)$$

### (3) 图解法

图解法如图 2-1-1 所示。在  $G_m \sim x_2$  图上, 若求  $x_2$  点的溶液的偏摩尔量, 只要作  $x_2$  点的切线, 就可一次读出两个偏摩尔量的值。

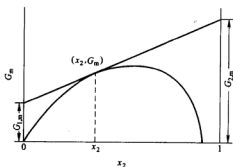


图 2-1-1 溶液的摩尔自由能与浓度的关系

### 1.2.3 其他的偏摩尔量与摩尔量的关系式

其他的偏摩尔量与摩尔量的关系式如下:

$$(1) G = H - TS$$

(2-1-14)

对  $G_m, G_{i,m}, G_{i,id}, \Delta_{mix} G_i, \Delta_{mix} G, \Delta_{mix} G_i^E, \Delta_{mix} G^E$  同样满足此关系。

(2) 混合偏摩尔自由能随温度和压力的变化

$$\left( \frac{\partial \Delta_{mix} G_i}{\partial T} \right)_{P, x_i, x_j} = -\Delta_{mix} S_i \quad (2-1-15)$$

$$\left( \frac{\partial \Delta_{mix} G_i}{\partial P} \right)_{T, x_i, x_j} = \Delta_{mix} V_i \quad (2-1-16)$$

克劳修斯—克拉珀龙定律

$$\frac{\partial \left( \frac{\Delta_{mix} G_i}{T} \right)}{\partial \left( \frac{1}{T} \right)} = \Delta_{mix} H_i \quad (2-1-17)$$

### 1.3 各类溶液的热力学特征

描述溶液的热力学特征用混合自由能  $\Delta_{mix} G$ 。

而

$$\Delta_{mix} G = \Delta_{mix} H - T \Delta_{mix} S \quad (2-1-18)$$

或

$$\Delta_{mix} G_i = \Delta_{mix} H_i - T \Delta_{mix} S_i \quad (2-1-19)$$

式中  $\Delta_{mix} H$ ——与构成溶液的分子或原子间的作用力有关；

$\Delta_{mix} S$ ——与构成溶液的分子或原子间的排列方式有关。

#### 1.3.1 理想溶液

定义：

在溶液中，各组分子的大小及作用力，彼此相似，一种组分的分子被另一种组分的分子取代时，没有能量的变化或空间结构的变化（分子模型）。

在全部浓度范围内，满足拉乌尔定律

$$P_i = P_i^* x_i, (0 \leq x_i \leq 1)。$$

微观特征：

各组元分子间的相互作用力相等，因此  $\Delta_{mix} H = 0$

分子半径完全无序排列  $\Delta_{mix} S = \Delta_{mix} S_{id}$

热力学特征：

$$(1) \quad a_{R,i} = \frac{P_i}{P_i^*} = x_i \quad (0 \leq x_i \leq 1)$$

$$\gamma_i = a_{R,i} / x_i = 1$$

(2) 混合热力学性质

$$\Delta_{\text{mix}} G_i = G_{i,m} - G_{i,m}^{\circ} = RT \ln x_i \quad (2-1-21)$$

$$\Delta_{\text{mix}} G_m = G_m - (x_1 G_1^{\circ} + x_2 G_2^{\circ} + \cdots) \quad (2-1-22)$$

$$= \sum x_i (G_{i,m} - G_i^{\circ})$$

$$= RT \sum x_i \ln x_i$$

$$\begin{cases} \Delta_{\text{mix}} H_i = \left[ \frac{\partial \left( \frac{\Delta_{\text{mix}} G_i}{T} \right)}{\partial \left( \frac{1}{T} \right)} \right]_{P, x_j} = \left[ \frac{\partial (R \ln x_i)}{\partial \left( \frac{1}{T} \right)} \right]_{P, x_j} = 0 \\ \Delta_{\text{mix}} H_m = \sum x_i \Delta_{\text{mix}} H_i = 0 \end{cases} \quad (2-1-23)$$

$$\begin{cases} \Delta_{\text{mix}} V_i = \left( \frac{\partial \Delta_{\text{mix}} G_i}{\partial P} \right)_T = \left( \frac{\partial RT \ln x_i}{\partial P} \right)_T = RT \left( \frac{\partial \ln x_i}{\partial P} \right)_T = 0 \\ \Delta_{\text{mix}} V_m = \sum x_i \Delta_{\text{mix}} V_i = 0 \end{cases} \quad (2-1-24)$$

$$\begin{cases} \Delta_{\text{mix}} S_i = - \frac{\partial \Delta_{\text{mix}} G_i}{\partial T} = - \frac{\partial RT \ln x_i}{\partial T} = - R \ln x_i \\ \Delta_{\text{mix}} S_m = - R \sum x_i \ln x_i \end{cases} \quad (2-1-25)$$

### 1.3.2 实际溶液

定义：各组元的原子间相互作用，分子半径和排列方式皆不同。与拉乌尔定律发生或正的偏差。

因此

$$\Delta_{\text{mix}} H \neq 0 \quad \Delta_{\text{mix}} S \neq \Delta_{\text{mix}} S_{\text{id}}$$

$$a_{R,i} = \frac{P_i}{P_i^*} = \gamma_i x_i \quad \gamma_i \neq 1 \quad (0 < x_i < 1)$$

活度常用三种标准态(见第一篇)。

混合热力学性质

$$\Delta_{\text{mix}} G_i = G_{i,m} - G_{i,m}^{\circ} = RT \ln a_i = RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i$$

过剩热力学性质

$$\begin{cases} \Delta_{\text{mix}} G_i^E = \Delta_{\text{mix}} G_i - \Delta_{\text{mix}} G_{i,\text{id}} = RT \ln \gamma_i \\ \Delta_{\text{mix}} G_m^E = \sum x_i \Delta_{\text{mix}} G_i^E = RT \sum x_i \ln \gamma_i \end{cases} \quad (2-1-26)$$

$$\begin{cases} \Delta_{\text{mix}} S_i^E = \Delta_{\text{mix}} S_i - \Delta_{\text{mix}} S_{i,\text{id}} = -R \ln \gamma_i - RT \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \\ \Delta_{\text{mix}} S_m^E = \sum x_i \Delta_{\text{mix}} S_i^E = -R \sum x_i \ln \gamma_i - RT \sum x_i \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \end{cases} \quad (2-1-27)$$

由于理想溶液

$$\Delta_{\text{mix}} V_{\text{id}} = 0 \quad \Delta_{\text{mix}} H_{\text{id}} = 0$$

$$\begin{cases} \Delta_{\text{mix}} V_i = \Delta_{\text{mix}} V_i^E \\ \Delta_{\text{mix}} V = \Delta_{\text{mix}} V^E \end{cases} \quad (2-1-28)$$

$$\begin{cases} \Delta_{\text{mix}} H_i = \Delta_{\text{mix}} H_i^E \\ \Delta_{\text{mix}} H = \Delta_{\text{mix}} H^E \end{cases} \quad (2-1-30)$$

### 1.3.3 稀溶液

定义:

在溶剂分子周围绝大部分是同类分子,分子间的作用力不会因有少量溶质分子存在而引起多大改变;溶质分子周围基本上被溶剂分子包围,并且受着溶剂分子的均匀作用;溶质分子间的作用力可以忽略不计。因此,溶剂符合拉乌尔定律,而溶质符合亨利定律。

三种标准态及其活度定义如下:

(1)以拉乌尔定律为基础,纯物质标准态  $a_{R,i} = \frac{P_i}{P_i^*} = \gamma_i x_i$

(2)以亨利定律为基础,纯物质标准态  $a_{H,i} = \frac{P_i}{K_{H,i}} = f_i' x_i$  (无限稀溶液为标准态)

(3)以亨利定律为基础,假想 1% 蒸气压为标准态  $a_{\% ,i} = \frac{P_i}{K_{\% ,i}} = f_i [\% i]$

关于组元 i 的蒸气压与浓度的关系,如图 2-1-2 所示。

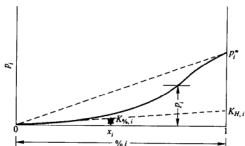
三种标准态活度系数在稀溶液时关系:

(1)  $\gamma_i$  与  $f_i'$

$$\frac{\gamma_i}{f_i'} = \frac{K_{H,i}}{P_i^*} = \gamma_i^0 \quad \text{或} \quad \gamma_i = f_i' \gamma_i^0$$

$$x_i \rightarrow 1 \text{ 时}, \quad \gamma_i \rightarrow 1 \quad f_i' = \frac{1}{\gamma_i^0}$$



图 2-1-2 组分  $i$  蒸气压与浓度的关系

$$x_i \rightarrow 0 \text{ 时, } f_i' \rightarrow 1 \quad \gamma_i = \gamma_i^\circ$$

(2)  $\gamma_i$  和  $f_i$

$$\frac{a_{R,i}}{a_{\%i}} = \frac{K_{\%i}}{P_i^*} = \frac{M_1}{100M_i} \gamma_i^\circ$$

$$\frac{\gamma_i x_i}{f_i [\%i]} = \frac{M_1}{100M_i} \gamma_i^\circ$$

$$\frac{\gamma_i}{f_i} = \frac{[\%i]}{x_i} \frac{M_1}{100M_i} \gamma_i^\circ$$

1)  $x_i \rightarrow 0$  时

$$x_i \approx \frac{M_1}{100M_i} [\%i]$$

$$\gamma_i \approx f_i \gamma_i^\circ$$

此时

$$f_i = 1$$

所以

$$\gamma_i = \gamma_i^\circ$$

2)  $x_i \rightarrow 1$  时, 即  $\%i = 100$

$$\frac{\gamma_i}{f_i} = \frac{100}{1} \frac{M_1}{100M_i} \gamma_i^\circ$$

$$= \frac{M_1}{M_i} \gamma_i^\circ$$

而

$$\gamma_i = 1$$

所以

$$f_i = \frac{M_i}{M_1} \frac{1}{\gamma_i^f}$$

混合热力学性质( $i$  为溶质)——纯物质标准态

$$\begin{cases} \Delta_{\text{mix}} G_i = G_{i,m} - G_i^0 = RT \ln a_i = RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i^0 \\ \Delta_{\text{mix}} G_1 = RT \ln x_1 \end{cases} \quad (2-1-31)$$

$$\Delta_{\text{mix}} H_i = \Delta_{\text{mix}} H_1 = 0$$

### 1.3.4 规则溶液

定义:

在等温等压下,混合热  $\Delta_{\text{mix}} H \neq 0$ ,混合熵等于理想混合熵的溶液

$$\Delta_{\text{mix}} S_i = \Delta_{\text{mix}} S_{i,\text{id}} = -R \ln x_i$$

具有以上特征的溶液称为正规溶液。

微观特征:

组元之间相互作用只限制在相邻的分子之间,形成完全无规则的分子偶,而相邻分子偶之间没有作用。因而  $\Delta_{\text{mix}} S^E = 0$ 。

活度系数规律:

$$RT \ln \gamma_i = \alpha' (1 - x_i)^2 \quad (2-1-32)$$

或

$$\ln \gamma_i = \alpha (1 - x_i)^2 \quad (2-1-33)$$

$\alpha$  是与组元种类和温度有关的常数。称为  $\alpha$  函数。

$$\alpha = \frac{[(\Delta E_1^V)^{1/2} - (\Delta E_2^V)^{1/2}]^2}{RT} \quad (2-1-34)$$

$\Delta E_1^V, \Delta E_2^V$ , 是组元 1、2 的摩尔汽化热。

特别地,对于二元系

$$\ln \gamma_1 = \alpha x_2^2, \ln \gamma_2 = \alpha x_1^2 \quad (2-1-35)$$

混合热力学性质

$$\begin{cases} \Delta_{\text{mix}} S_i = -R \ln x_i \\ \Delta_{\text{mix}} S_m = -R \sum x_i \ln x_i \end{cases} \quad (2-1-36)$$

$$\begin{cases} \Delta_{\text{mix}} G_i = RT \ln a_i = RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i \\ \Delta_{\text{mix}} G_m = RT \sum x_i \ln x_i + RT \sum x_i \ln \gamma_i \end{cases} \quad (2-1-37)$$

$$\begin{cases} \Delta_{\text{mix}} H_i = \Delta_{\text{mix}} G_i + T \Delta_{\text{mix}} S_i = RT \ln \gamma_i \\ \Delta_{\text{mix}} H_m = RT \sum x_i \ln \gamma_i \end{cases} \quad (2-1-38)$$

对二元系

$$\Delta_{\text{mix}} H_m = RTa(x_1 x_2^2 + x_2 x_1^2) = RTa x_1 x_2 \quad (2-1-39)$$

$$\Delta_{\text{mix}} G_m = RTa x_1 x_2 + RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad (2-1-40)$$

超额热力学性质

$$\Delta_{\text{mix}} H_m^E = \Delta_{\text{mix}} H_m - \Delta_{\text{mix}} H_{m,\text{id}} = RT \sum x_i \ln \gamma_i - 0 \quad (2-1-41)$$

$$\Delta_{\text{mix}} G_m^E = \Delta_{\text{mix}} G_m - \Delta_{\text{mix}} G_{m,\text{id}} = RTa x_1 x_2 \quad (2-1-42)$$

思考:

- (1) 组分的混合自由能与溶解自由能及标准溶解自由能的联系与区别。
- (2) 活度的三种标准态的关系。
- (3) 用齐函数的性质证明吉布斯-杜亥姆方程  $\sum x_i G_{i,m} = 0$ 。
- (4) 比较理想溶液、稀溶液、规则溶液的  $\Delta_{\text{mix}} G, \Delta_{\text{mix}} S, \Delta_{\text{mix}} H, \Delta_{\text{mix}} V$  之关系。

## 第二章 溶液的统计热力学模型

目的:

- (1) 研究溶液的热力学性质、成分与构型之间的内在联系, 找出它们与构型能的关系。
- (2) 用统计热力学的原理和方法解决经典热力学问题。

### 2.1 混合过程基本方程与拟晶格模型

#### 2.1.1 几点假设

- (1) 纯液体和液体混合物的结构同晶体结构相似, 每个分子由一定的近邻分子包围。

依据:

- 1) 液体的密度和固体密度近似相等。
  - 2) X 射线分析证实, 溶液除了缺少分子完全有序之外, 其结构和晶体皆相似。
- 以上假设的不足: 没有考虑溶液的流动性。
- (2) 混合物的分子形状和大小近似相等; 形成溶液过程中体积变化忽略不计。

由此得出

1)

$$\Delta_{\text{mix}} H = \Delta_{\text{mix}} U \quad (2-2-1)$$

因为

$$\Delta_{\text{mix}} H = \Delta_{\text{mix}} U + P \Delta_{\text{mix}} V$$

而

$$\Delta_{\text{mix}} V = 0$$

2)

$$\Delta_{\text{mix}} G = \Delta_{\text{mix}} F$$

因为

$$\Delta_{\text{mix}} G = \Delta_{\text{mix}} H - T \Delta_{\text{mix}} S$$

$$\Delta_{\text{mix}} F = \Delta_{\text{mix}} U - T \Delta_{\text{mix}} S$$

而

$$\Delta_{\text{mix}} H = \Delta_{\text{mix}} U$$

- (3) 只考虑近邻质点间的相互作用。
- (4) 混合物的分子排列都是完全无序的, 即各组元分子皆是非极性的。

(5)混合过程中,分子内原子的移动和振动能不变,只发生相互作用能(构型能)的变化。

### 2.1.2 构型能

分子之间形成某种结构所需的能量叫构型能。对组元 1, 2 之间形成构型能, 一般有如下几种形式:

(1)对液体组元 1, 设有  $N_1$  个分子。其配位数为  $Z$ , 即有  $Z$  个近邻分子围绕。从中取出一个分子所需的功为  $-Z\epsilon_{11}$ 。

注: 1)  $\epsilon_{11}$  为负值, 它是组元 1 分子间的作用能。

2) “+”, “-”号的规定: 分离为“-”; 组合为“+”。

组成 1-1 分子总对数为  $\frac{1}{2}ZN_1$  (因为组元的配位数是  $Z$ , 每个组元 1 的周围都有  $Z$  个相同的组元 1, 形成  $Z$  个 1-1 分子对, 因为是 1-1 分子对, 所以总分子对的数量为  $\frac{1}{2}ZN_1$ )。

故将无限远的  $N_1$  个分子集中(组合), 组成液体, 其构型能为  $\frac{1}{2}ZN_1\epsilon_{11}$ 。即

$$U_{11} = \frac{1}{2}ZN_1\epsilon_{11}$$

(2)同理, 对液体组元 2, 设有  $N_2$  个分子, 配位数亦为  $Z$ , 则

$$U_{22} = \frac{1}{2}ZN_2\epsilon_{22} \quad (\epsilon_{22} \text{ 是组元 2 分子间的作用能})$$

(3)分离  $Z$  个 1-1 偶和  $Z$  个 2-2 偶, 同时形成  $2Z$  个 1-2 偶, 需要做的功为

$$2Z\epsilon_{12} - Z\epsilon_{11} - Z\epsilon_{22} = 2Z[\epsilon_{12} - \frac{1}{2}(\epsilon_{11} + \epsilon_{22})] \quad (2-2-2)$$

也即把一个 1 分子从液体 1 中取出, 同时把一个 2 分子从液体 2 中取出, 把 1 分子放入液体 2 的空穴中, 而把 2 分子放入液体 1 的空穴中。如图 2-2-1 所示。

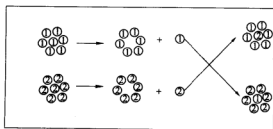


图 2-2-1 分子构型示意图

定义

$$Q' = \epsilon_{12} - \frac{1}{2}(\epsilon_{11} + \epsilon_{22}) \text{ 为混合能}$$

(4) 分离为无限远的分子聚合成溶液, 则在混合液中, 假定有  $ZN_{11}$  对组元 1 的分子偶, 有  $ZN_{22}$  对组元 2 的分子偶, 有  $ZX$  对 1-2 形成的异种近邻分子偶, 其构型能为:

$$U = ZN_{11}\epsilon_{11} + ZN_{22}\epsilon_{22} + ZXQ' = U_1^0 + U_2^0 + ZXQ' \quad (2-2-3)$$

### 2.1.3 混合过程基本方程

对组元混合形成溶液, 其混合自由能

$$\Delta_{\text{mix}}G = \Delta_{\text{mix}}H - T\Delta_{\text{mix}}S$$

由 2.1.1 中的假设(2), 得

$$\Delta_{\text{mix}}H = \Delta_{\text{mix}}U = U - (U_1^0 + U_2^0) = ZXQ' \quad (2-2-4)$$

由玻尔兹曼方程

$$S = k \ln \omega$$

式中  $\omega$ ——混合后分子可能的排列方式数;

$k$ ——玻尔兹曼常数, 即  $1.380658 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ 。

对二元系, 混合前

$$\begin{aligned} S^0 &= S_1^0 + S_2^0 \\ &= k \ln \omega_1^0 + k \ln \omega_2^0 \\ &= k \ln \omega_1^0 \omega_2^0 \end{aligned}$$

混合后

$$S = k \ln \omega$$

所以

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{mix}}S &= S - S^0 \\ &= k [\ln \omega - \ln \omega_1^0 \omega_2^0] \\ &= k \ln \frac{\omega}{\omega_1^0 \omega_2^0} \end{aligned} \quad (2-2-5)$$

$$\Delta_{\text{mix}}G = -T\Delta_{\text{mix}}S + \Delta_{\text{mix}}H = -kT \ln \frac{\omega}{\omega_1^0 \omega_2^0} + ZXQ' \quad (2-2-6)$$

这就是二元溶液混合过程基本方程。

### 2.1.4 统计热力学常用的几种排列方式

(1) 将  $N_1$  个不同的分子排列到  $N_1$  个位置上的方式数为  $N_1!$ ;

(2) 将  $N_1$  个相同的分子排列到  $N_1$  个位置上的方式数为  $\frac{N_1!}{N_1!} = 1$ ;

(3) 将  $N_1$  个不同的分子,  $N_2$  个不同的分子同时排列在  $N_1 + N_2$  个位置上的方式数为  $(N_1 + N_2)!$ ;

(4) 将  $N_1$  个相同分子,  $N_2$  个相同分子同时排列在  $N_1 + N_2$  个位置上的方式数为  $\frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! N_2!}$ ;

(5) 将  $N$  个不同的分子排列在  $M$  个位置上的方式数为:

$$M(M-1)(M-2)\cdots(M-N+1) = \frac{M!}{(M-N)!} \quad (N \leq M)$$

(6) 将  $N$  个相同的分子排列在  $M$  个位置上的方式数为:

$$\frac{M(M-1)(M-2)\cdots(M-N+1)}{N!} = \frac{M!}{N!(M-N)!} \quad (N \leq M)$$

## 2.2 拟晶态模型下的几种溶液的统计模型

### 2.2.1 理想溶液

对二元系, 组元 1 分子数为  $N_1$ , 组元 2 分子数为  $N_2$ 。

由理想溶液模型定义,  $\Delta_{\text{mix}} H = 0$ 。

所以, 由混合过程基本方程  $\Delta_{\text{mix}} G = -kT \ln \frac{\omega}{\omega_1^0 \omega_2^0}$ 。

对纯组元 1, 2, 其排列方式数  $\omega_1^0 = \omega_2^0 = 1$ ; 溶液中,  $N_1, N_2$  排列在  $N_1 + N_2$  个位置上的几率为

$$\omega_{\text{溶液}} = \frac{(N_1 + N_2)!}{(N_1)!(N_2)!}$$

由 Stirling 公式  $\ln N! = N(\ln N - 1)$

所以  $\ln(N_1 + N_2)! = (N_1 + N_2)[\ln(N_1 + N_2) - 1]$

$$\ln N_1! = N_1[\ln N_1 - 1]$$

$$\ln N_2! = N_2[\ln N_2 - 1]$$

所以  $\Delta_{\text{mix}} G = -(N_1 + N_2)kT \ln(N_1 + N_2) + N_1 kT \ln N_1 + N_2 kT \ln N_2$

$$= N_1 kT \ln \frac{N_1}{N_1 + N_2} + N_2 kT \ln \frac{N_2}{N_1 + N_2}$$

$$= kT(N_1 \ln x_1 + N_2 \ln x_2) \quad (2-2-7)$$

又

$$\frac{N_1}{N_A} = n_1$$

式中  $N_A$ ——阿伏伽德罗常数  $6.0221 \times 10^{23} / \text{mol}$ ;

$n_1$ ——摩尔数。

$$N_A k = R \quad \text{即} \quad 6.0221 \times 10^{23} \times 1.3807 \times 10^{-23} \left( \frac{\text{J}}{\text{K}} \cdot \frac{1}{\text{mol}} \right) = 8.3147 \text{ J} / (\text{K} \cdot \text{mol})$$

故

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{mix}}G &= N_A kT \left[ \frac{N_1}{N_A} \ln x_1 + \frac{N_2}{N_A} \ln x_2 \right] \\ &= RT [n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2]\end{aligned}\quad (2-2-8)$$

对 1mol 溶液

$$\Delta_{\text{mix}}G_m = RT [x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2] \quad (2-2-9)$$

## 2.2.2 规则溶液

### 2.2.2.1 1—2 二元系

对组元 1、2 形成的 1—2 二元系, 组元 1 有  $N_1$  个分子, 组元 2 有  $N_2$  个分子, 配位数为  $Z$ , 即每个分子周围皆有  $Z$  个分子包围, 或每个分子皆可组成  $Z$  对分子。混合溶液中总分子对为  $\frac{1}{2}Z(N_1 + N_2)$ , 组元 1、2 的分子排列情况如下:

$$\begin{array}{cc} (1) & \begin{array}{cc} \text{位置 1} & \text{位置 2} \\ \frac{N_1}{N_1 + N_2} & \frac{N_2}{N_1 + N_2} \end{array} \\ & \begin{array}{cc} \text{分子 1 排列在位置 1 上的几率} & \text{分子 2 排列在位置 2 上的几率} \end{array} \end{array}$$

$$\frac{N_1 N_2}{(N_1 + N_2)^2}$$

分子 1 排列在位置 1 同时分子 2 排列在位置 2 的几率

$$\begin{array}{cc} (2) & \begin{array}{cc} \text{位置 1} & \text{位置 2} \\ \frac{N_2}{N_1 + N_2} & \frac{N_1}{N_1 + N_2} \end{array} \\ & \begin{array}{cc} \text{分子 2 排列在位置 1 上的几率} & \text{分子 1 排列在位置 2 上的几率} \end{array} \end{array}$$

$$\frac{N_2 N_1}{(N_1 + N_2)^2}$$

分子 2 排列在位置 1, 同时分子 1 排列在位置 2 的几率

(3) “分子 1 排列在位置 1 同时分子 2 排列在位置 2 的几率”与“分子 2 排列在位置 1, 同时分子 1 排列在位置 2 的几率”之和为形成异种分子对的总几率:

$$\frac{N_2 N_1}{(N_1 + N_2)^2} + \frac{N_1 N_2}{(N_1 + N_2)^2} = \frac{2N_1 N_2}{(N_1 + N_2)^2}$$

(4) 混合溶液中异种分子偶的数目

$$ZX = \frac{1}{2}Z(N_1 + N_2) \frac{2N_1 N_2}{(N_1 + N_2)^2} = \frac{ZN_1 N_2}{N_1 + N_2} \quad (2-2-10)$$

由混合过程的基本方程

$$\Delta_{\text{mix}}G = -RT \ln \frac{\omega}{\omega_1^{\frac{1}{N_1}} \omega_2^{\frac{1}{N_2}}} + ZXQ' \quad (2-2-11)$$



$$-RT \ln \frac{\omega}{\omega_1^6 \omega_2^2} = RT[n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2] \quad (\text{同理想溶液}) \quad (2-2-12)$$

$$ZXQ' = Z \frac{N_1 N_2}{N_1 + N_2} Q' \quad (2-2-13)$$

所以

$$\Delta_{\text{mix}} G = RT[n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2] + Z \frac{N_1 N_2}{N_1 + N_2} Q' \quad (2-2-14)$$

$$\begin{aligned} G &= G^\circ + \Delta_{\text{mix}} G \\ &= n_1 G_1^\circ + n_2 G_2^\circ + n_1 RT \ln x_1 + n_2 RT \ln x_2 + Z N_A Q' \frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2} \end{aligned} \quad (2-2-15)$$

而

$$\begin{aligned} G_{1,m} &= \left( \frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2} = G_1^\circ + RT \ln x_1 + Z N_A Q' \frac{n_2^2}{(n_1 + n_2)^2} \\ &= G_1^\circ + RT \ln x_1 + Z N_A Q' (1 - x_1)^2 \end{aligned} \quad (2-2-16)$$

$$\text{同理} \quad G_{2,m} = \left( \frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1} = G_2^\circ + RT \ln x_2 + Z N_A Q' (1 - x_2)^2 \quad (2-2-17)$$

与  $G_{i,m} = G_i^\circ + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i$  比较,得

$$RT \ln \gamma_1 = Z N_A Q' (1 - x_1)^2 \quad (2-2-18)$$

$$RT \ln \gamma_2 = Z N_A Q' (1 - x_2)^2 \quad (2-2-19)$$

令

$$Q = Z N_A Q' \quad \alpha = \frac{Q}{RT}$$

所以

$$\ln \gamma_1 = \alpha (1 - x_1)^2$$

$$\ln \gamma_2 = \alpha (1 - x_2)^2$$

可以看出,统计热力学得出的结论与正规溶液的(实验)定义是一致的,在以上的推导中也可以看出,正规溶液中的常数  $\alpha$  在统计热力学中有具体的定义。

### 2.2.2.2 对 1—2—3 三元系

组元 1: 分子数为  $N_1$ ;

组元 2: 分子数为  $N_2$ ;

组元 3: 分子数为  $N_3$ 。

且组元 1-2-3 混合后形成 1mol 溶液,即  $N_1 + N_2 + N_3 = N_A$

配位数皆为  $Z$

总分子偶数为  $\frac{1}{2} Z (N_1 + N_2 + N_3)$

组成 1—2 分子偶几率:  $\frac{2N_1N_2}{(N_1+N_2+N_3)^2}$

组成 1—2 分子偶总数:  $P_{12} = \frac{1}{2}Z(N_1+N_2+N_3) \frac{2N_1N_2}{(N_1+N_2+N_3)^2} = ZN_A x_1 x_2$

$$\text{同理} \quad \begin{cases} P_{13} = ZN_A x_1 x_3 \\ P_{23} = ZN_A x_2 x_3 \\ P_{11} = \frac{1}{2}ZN_A x_1 x_1 \\ P_{22} = \frac{1}{2}ZN_A x_2 x_2 \\ P_{33} = \frac{1}{2}ZN_A x_3 x_3 \end{cases} \quad (2-2-20)$$

混合前, 纯组元 1, 2, 3 形成 1—1, 2—2, 3—3 分子对的总数为

$$\begin{cases} P_{11}^0 = \frac{1}{2}ZN_1 = \frac{1}{2}ZN_A x_1 \\ P_{22}^0 = \frac{1}{2}ZN_2 = \frac{1}{2}ZN_A x_2 \\ P_{33}^0 = \frac{1}{2}ZN_3 = \frac{1}{2}ZN_A x_3 \end{cases} \quad (2-2-21)$$

则三元系溶液形成前后体系内能变化

$$\Delta_{\text{mix}}U = U - U^0$$

$$\begin{aligned} &= (P_{12}\epsilon_{12} + P_{13}\epsilon_{13} + P_{23}\epsilon_{23} + P_{11}\epsilon_{11} + P_{22}\epsilon_{22} + P_{33}\epsilon_{33}) - (P_{11}^0\epsilon_{11} + P_{22}^0\epsilon_{22} + P_{33}^0\epsilon_{33}) \\ &= \frac{1}{2}ZN_A[(2x_1x_2\epsilon_{12} + 2x_1x_3\epsilon_{13} + 2x_2x_3\epsilon_{23} + x_1^2\epsilon_{11} + x_2^2\epsilon_{22} + x_3^2\epsilon_{33}) - (x_1\epsilon_{11} + x_2\epsilon_{22} + x_3\epsilon_{33})] \\ &= \frac{1}{2}ZN_A[2x_1x_2\epsilon_{12} + 2x_1x_3\epsilon_{13} + 2x_2x_3\epsilon_{23} - x_1(1-x_1)\epsilon_{11} - x_2(1-x_2)\epsilon_{22} - x_3(1-x_3)\epsilon_{33}] \\ &= \frac{1}{2}ZN_A[2x_1x_2\epsilon_{12} + 2x_1x_3\epsilon_{13} + 2x_2x_3\epsilon_{23} - x_1(x_2+x_3)\epsilon_{11} - x_2(x_1+x_3)\epsilon_{22} - x_3(x_1+x_2)\epsilon_{33}] \\ &= \frac{1}{2}ZN_A[x_1x_2(2\epsilon_{12} - \epsilon_{11} - \epsilon_{22}) + x_1x_3(2\epsilon_{13} - \epsilon_{11} - \epsilon_{33}) + x_2x_3(2\epsilon_{23} - \epsilon_{22} - \epsilon_{33})] \\ &= ZN_A\{x_1x_2[\epsilon_{12} - \frac{1}{2}(\epsilon_{11} + \epsilon_{22})] + x_1x_3[\epsilon_{13} - \frac{1}{2}(\epsilon_{11} + \epsilon_{33})] + x_2x_3[\epsilon_{23} - \frac{1}{2}(\epsilon_{22} + \epsilon_{33})]\} \end{aligned} \quad (2-2-22)$$

令

$$Q_{12} = ZN_A Q'_{12}$$

$$= ZN_A[\epsilon_{12} - \frac{1}{2}(\epsilon_{11} + \epsilon_{22})] \quad (2-2-23)$$

$$Q_{13} = ZN_A \left[ \epsilon_{13} - \frac{1}{2} (\epsilon_{11} + \epsilon_{33}) \right] \quad (2-2-24)$$

$$Q_{23} = ZN_A \left[ \epsilon_{23} - \frac{1}{2} (\epsilon_{22} + \epsilon_{33}) \right] \quad (2-2-25)$$

$$\text{所以} \quad \Delta_{\text{mix}} U_m = x_1 x_2 Q_{12} + x_1 x_3 Q_{13} + x_2 x_3 Q_{23} \quad (2-2-26)$$

$$\begin{aligned} \text{又由} \quad \Delta_{\text{mix}} S_m &= k \ln \omega \\ &= k \ln \frac{(N_1 + N_2 + N_3)!}{(N_1)! (N_2)! (N_3)!} \\ &= -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + x_3 \ln x_3) \end{aligned} \quad (2-2-27)$$

$$\begin{aligned} \text{所以} \quad \Delta_{\text{mix}} G_m &= \Delta_{\text{mix}} H_m - T \Delta_{\text{mix}} S_m = \Delta_{\text{mix}} U_m - T \Delta_{\text{mix}} S_m \\ &= RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + x_3 \ln x_3) + x_1 x_2 Q_{12} + x_1 x_3 Q_{13} + x_2 x_3 Q_{23} \end{aligned} \quad (2-2-28)$$

### 2.2.3 稀溶液

组元 1—溶剂  $x_1 \rightarrow 1$

组元 2—溶质  $x_2 \rightarrow 0$

$$P_1 = (1 - x_2) P_1^* \quad (\text{拉乌尔定律})$$

$$P_2 = k_{H,2} x_2 \quad (\text{亨利定律})$$

$$k_{H,2} \neq P_2^*$$

由混合过程基本方程

$$\Delta_{\text{mix}} G_m = N_1 k T \ln x_1 + N_2 k T \ln x_2 + ZXQ'$$

其中

$$N_1 k = \frac{N_1}{N_A} N_A k = n_1 R \quad (2-2-29)$$

$$N_2 k = \frac{N_2}{N_A} N_A k = n_2 R \quad (2-2-30)$$

$$ZX = ZN_2 = Z \frac{N_2}{N_A} N_A = Zn_2 N_A \quad (2-2-31)$$

此处, 组元 2 是稀溶液中的溶质分子, 其总数量  $N_2$  比组元 1 的数量  $N_1$  小得多, 每个溶质的分子均能同溶剂的分子结合成分子偶, 所以, 异种分子偶数与溶质分子形成的分子偶数相同。

$$\text{所以} \quad \Delta_{\text{mix}} G = RT[n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2] + Zn_2 N_A Q' \quad (2-2-32)$$

$$\text{或} \quad G = n_1 G_1^0 + n_2 G_2^0 + n_1 RT \ln x_1 + n_2 RT \ln x_2 + ZN_A Q' n_2 \quad (2-2-33)$$

$$\text{所以} \quad \begin{cases} G_{1,m} = \left( \frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T,p,n_2} = G_1^0 + RT \ln x_1 \\ G_{2,m} = \left( \frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{T,p,n_1} = G_2^0 + RT \ln x_2 + ZN_A Q' \end{cases} \quad (2-2-34)$$

讨论:

(1) 对稀溶液的溶质, 即  $x_2 \rightarrow 0$ ,

$f_2 = 1$  (以假想的 1% (质量分数) 溶液为标准态)

$\gamma_2 = \gamma_2^0 f_2 = \gamma_2^0$  (以纯组元 2 为标准态)

所以  $G_{2,m} = G_2^0 + RT \ln \gamma_2^0 x_2 = G_2^0 + RT \ln \gamma_2^0 + RT \ln x_2$  (2-2-35)

式 2-2-35 与式 2-2-34 比较, 得

$$\begin{aligned} RT \ln \gamma_2^0 &= Z N_A Q' \\ &= Z N_A \left[ \epsilon_{12} - \frac{1}{2} (\epsilon_{11} + \epsilon_{22}) \right] \end{aligned} \quad (2-2-36)$$

这就是  $\gamma_2^0$  的统计热力学定义。

(2) 对稀溶液, 由于  $x_2 = \frac{P_2}{k_{H,2}}$

所以  $G_{2,m} = G_2^0 + RT \ln \frac{P_2}{k_{H,2}} + Z N_A Q'$

整理得  $\ln k_{H,2} = \frac{G_2^0 - G_{2,m} + Z N_A Q'}{RT} + \ln P_2$  (2-2-37)

这就是亨利常数  $k_{H,2}$  的统计热力学定义。

## 2.3 溶液的拟化学模型

### 2.3.1 基本假设[古根海姆(Guggenheim)]

假设:

(1)~(5) 同拟晶态模型。

(6) 混合溶液中相同分子组成的分子对的浓度  $x_{11}$ ,  $x_{22}$  与不同分子间组成的分子对的浓度  $x_{12}$  之间存在的化学平衡。

$$\textcircled{1} - \textcircled{1} + \textcircled{2} - \textcircled{2} = 2\textcircled{1} - \textcircled{2} \quad (2-2-38)$$

$\textcircled{1} - \textcircled{1}$  及  $\textcircled{2} - \textcircled{2}$  分别为分子 1 与 1 和分子 2 与 2 组成的分子对;  $\textcircled{1} - \textcircled{2}$  为分子 1 与 2 组成的分子对。

即

$$K^0 = \frac{x_{12}^2}{x_{11} x_{22}} = e^{-\frac{\omega^0}{RT}} = e^{-\frac{a_{12}^0}{RT}} \quad (2-2-39)$$

### 2.3.2 拟化学模型的基本方程

(1) 理想混合, 即  $Q' = 0$ ,

由分子无序排列时, 溶液中各分子对的统计数 (见规则溶液),

设组元 1 分子数为  $N_1$ , 组元 2 分子数为  $N_2$ , 总分子对为  $\frac{1}{2} Z (N_1 + N_2)$ 。

组元 1 的分子占有位置 1 的几率为  $\frac{N_1}{N_1 + N_2}$ ;

组元 2 的分子占有位置 2 的几率为  $\frac{N_2}{N_1 + N_2}$ ;

组元 1 的分子占有位置 1 的几率与组元 2 的分子占有位置 2 的几率二者同时发生的几率为  $\frac{N_1 N_2}{(N_1 + N_2)^2}$ ; 组元 2 的分子占有位置 1 与组元 1 占有位置 2 同时发生的几率为  $\frac{N_2 N_1}{(N_1 + N_2)^2}$ 。

所以形成①—②对的几率:  $\frac{N_2 N_1}{(N_1 + N_2)^2} + \frac{N_1 N_2}{(N_1 + N_2)^2} = \frac{2 N_1 N_2}{(N_1 + N_2)^2}$

形成①—①对的几率:  $\frac{N_1^2}{(N_1 + N_2)^2}$

形成②—②对的几率:  $\frac{N_2^2}{(N_1 + N_2)^2}$

所以  $N_{11} = \frac{Z}{2} (N_1 + N_2) \frac{N_1^2}{(N_1 + N_2)^2} = \frac{Z}{2} \frac{N_1^2}{N_1 + N_2}$

$N_{22} = \frac{Z}{2} (N_1 + N_2) \frac{N_2^2}{(N_1 + N_2)^2} = \frac{Z}{2} \frac{N_2^2}{N_1 + N_2}$

$N_{12} = \frac{Z}{2} (N_1 + N_2) \frac{2 N_1 N_2}{(N_1 + N_2)^2} = Z \frac{N_1 N_2}{N_1 + N_2}$

所以各分子对的摩尔分数

$$x_{11} = \frac{N_{11}}{N_{11} + N_{22} + N_{12}} = \frac{N_1^2}{(N_1 + N_2)^2}$$

$$x_{22} = \frac{N_{22}}{N_{11} + N_{22} + N_{12}} = \frac{N_2^2}{(N_1 + N_2)^2}$$

$$x_{12} = \frac{N_{12}}{N_{11} + N_{22} + N_{12}} = \frac{2 N_1 N_2}{(N_1 + N_2)^2}$$

$$K^{\circ} = \frac{x_{12}^2}{x_{11} x_{22}}$$

$$= \frac{\left[ \frac{2 N_1 N_2}{(N_1 + N_2)^2} \right]^2}{\frac{N_1^2}{(N_1 + N_2)^2} \frac{N_2^2}{(N_1 + N_2)^2}} = 4$$

(2-2-40)

而

$$\ln K^{\circ} = \frac{\Delta_{\text{mix}} S}{R} - \frac{\Delta_{\text{mix}} H}{RT}$$

式中  $\Delta_{\text{mix}} H = ZXQ'$ ——混合过程构型能的变化。

而  $Q' = 0$ , 即  $\Delta_{\text{mix}} H = 0$ , 且溶液中分子完全无序地排列时

$$\begin{aligned} K^0 &= e^{-\frac{\Delta_{\text{mix}} G}{RT}} \\ &= e^{-\frac{\Delta_{\text{mix}} S}{R} - \frac{\Delta_{\text{mix}} H}{RT}} \\ &= e^{-\frac{\Delta_{\text{mix}} S}{R}} \\ &= 4 \end{aligned}$$

(2) 实际混合——分子不完全无序排列的情况

若  $Q' \neq 0$  时

$$\begin{aligned} \frac{x_{12}^2}{x_{11} 20 x_{22}} &= e^{-\frac{\Delta_{\text{mix}} S}{R}} e^{-\frac{\Delta_{\text{mix}} H}{RT}} \\ &= 4 e^{-\frac{\Delta_{\text{mix}} H}{RT}} \\ &= 4 e^{-\frac{2Q' N_A}{RT}} \quad (\text{对 } 1 \text{ mol 溶液}) \quad (2-2-41) \end{aligned}$$

此时, 分子偶总数不变, 仍为

$$\frac{Z}{2}(N_1 + N_2) = N_{11} + N_{22} + N_{12}$$

若

$$N_{12} = ZX$$

则

$$N_{11} = \frac{Z}{2}(N_1 - X)$$

$$N_{22} = \frac{Z}{2}(N_2 - X)$$

所以

$$\begin{cases} x_{11} = \frac{N_{11}}{N_{11} + N_{22} + N_{12}} = \frac{\frac{Z}{2}(N_1 - X)}{\frac{Z}{2}(N_1 + N_2)} = \frac{N_1 - X}{N_1 + N_2} \\ x_{22} = \frac{N_{22}}{N_{11} + N_{22} + N_{12}} = \frac{\frac{Z}{2}(N_2 - X)}{\frac{Z}{2}(N_1 + N_2)} = \frac{N_2 - X}{N_1 + N_2} \\ x_{12} = \frac{N_{12}}{N_{11} + N_{22} + N_{12}} = \frac{ZX}{\frac{Z}{2}(N_1 + N_2)} = \frac{2X}{N_1 + N_2} \end{cases} \quad (2-2-42)$$

代入平衡常数关系式中, 并整理得

$$X^2 = (N_1 - X)(N_2 - X) e^{-\frac{2Q' N_A}{RT}}$$

或

$$X = \frac{2(N_1 + N_2)x_1 x_2}{1 + \xi} \quad (2-2-43)$$

其中

$$\xi = [1 - 4x_1 x_2 (1 - e^{-\frac{2Q' N_A}{RT}})]^{\frac{1}{2}} \quad (2-2-44)$$

混合过程基本方程中

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{mix}}H &= ZQ'X \\ &= \frac{2ZQ'(N_1 + N_2)}{1 + \xi} x_1 x_2\end{aligned}\quad (2-2-45)$$

所以

$$\begin{aligned}\frac{\Delta_{\text{mix}}G}{T} &= \int \Delta_{\text{mix}}H d\left(\frac{1}{T}\right) + c \\ &= \int \frac{2ZQ'(N_1 + N_2)}{1 + \sqrt{1 - 4x_1 x_2 (1 - e^{-\frac{2Q'N}{RT}})}} d\left(\frac{1}{T}\right) + c\end{aligned}\quad (2-2-46)$$

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{mix}}G &= (N_1 + N_2)RT[\ln x_1 + x_2 \ln x_2 + \\ &\quad \left(\frac{Z}{2}\right)x_1 \ln \frac{\xi - 1 + 2x_1}{x_1(\xi + 1)} + \frac{Z}{2}x_2 \ln \frac{\xi - 1 + 2x_2}{x_2(\xi + 1)}]\end{aligned}\quad (2-2-47)$$

分别对  $n_1, n_2$  求偏导

$$\begin{cases} G_{1,m} - G_1^0 = N_A \left( \frac{\partial \Delta_{\text{mix}}G}{\partial n_1} \right) = RT[\ln x_1 + \left(\frac{Z}{2}\right) \ln \frac{\xi - 1 + 2x_1}{x_1(\xi + 1)}] \\ G_{2,m} - G_2^0 = N_A \left( \frac{\partial \Delta_{\text{mix}}G}{\partial n_2} \right) = RT[\ln x_2 + \left(\frac{Z}{2}\right) \ln \frac{\xi - 1 + 2x_2}{x_2(\xi + 1)}] \end{cases}\quad (2-2-48)$$

所以, 与式 2-1-2 比较

$$\begin{cases} \gamma_1 = \left[ \frac{\xi - 1 + 2x_1}{x_1(\xi + 1)} \right]^{\frac{Z}{2}} \\ \gamma_2 = \left[ \frac{\xi - 1 + 2x_2}{x_2(\xi + 1)} \right]^{\frac{Z}{2}} \end{cases}\quad (2-2-49)$$

即为不计溶液中分子形成簇的现象, 像规则溶液那样无序排列的情况。与规则溶液(即完全无序地排列)对比:

规则溶液

$$\begin{cases} G_{1,m} = G_1^0 + RT \ln x_1 + ZN_A Q'(1 - x_1)^2 \\ G_{2,m} = G_2^0 + RT \ln x_2 + ZN_A Q'(1 - x_2)^2 \end{cases}\quad (2-2-50)$$

$$\begin{cases} \ln \gamma_1 = \frac{ZN_A Q'(1 - x_1)^2}{RT} \\ \ln \gamma_2 = \frac{ZN_A Q'(1 - x_2)^2}{RT} \end{cases}\quad (2-2-51)$$

或

$$\begin{cases} \gamma_1 = e^{\frac{ZN_A Q' (1-x_1)^2}{RT}} \\ \gamma_2 = e^{\frac{ZN_A Q' (1-x_2)^2}{RT}} \end{cases} \quad (2-2-52)$$

对比可见：

- (1)  $x_i$  一定时,  $\gamma_i$  都取决于  $Z, Q', T$  的数值；
- (2) 若温度较低,  $Q'$  绝对值较小时, 两个模型计算出的  $\gamma_i$  差别不大。

思考：二元系中,  $\frac{Q}{RT}$  对  $\frac{\Delta_{\text{mix}} G}{RT} \sim x_1$  曲线的影响规律如何？



## 第三章 铁液中溶质的相互作用参数

### 3.1 相互作用参数

#### 3.1.1 二元系和三元系活度系数的关系——Chipman 定浓度相互作用参数

对二元系:1—2, 组元 1—溶剂, 组元 2—溶质, 设其活度为  $a_2'$ ,  $a_2' = \gamma_2' x_2$ 。而对三元系:1—2—3, 组元 1—溶剂, 组元 2, 3—溶质, 则组元 2 的活度

$$a_2 = \gamma_2 x_2$$

设二元系中的  $x_2$  同三元系中的  $x_2$  相同。则一般地

$$\gamma_2 \neq \gamma_2' \quad a_2 \neq a_2'$$

由  $x_2 = x_2$  得

$$\frac{a_2}{\gamma_2} = \frac{a_2'}{\gamma_2'}$$

或

$$a_2 = \left( \frac{\gamma_2}{\gamma_2'} \right) a_2'$$

令

$$\gamma_{2(x_2)}^{(3)} = \frac{\gamma_2}{\gamma_2'}$$

称为定浓度(二元系和三元系中的浓度都是  $x_2$ )的相互作用系数, 简称  $\gamma_2^{(3)}$ 。

同理可得

$\gamma_{1(a_2)}^{(3)}$ ——定活度的相互作用系数;

$\gamma_{2(x_2/x_3)}^{(3)}$ ——定浓度比的相互作用系数;

$f_{2(\%)}^{(3)}$ ——定浓度(%)相互作用系数, 简称  $f_2^{(3)}$ 。

一般的相互作用系数常用  $\gamma_2^{(3)}$ ,  $f_2^{(3)}$ 。

可以推得

$$\begin{cases} \gamma_2 = \gamma_2' \gamma_2^{(3)} \\ f_2 = f_2' f_2^{(3)} \end{cases} \quad \begin{cases} \gamma_2 = \gamma_2' \gamma_2^{(3)} \gamma_2^{(4)} \dots \\ f_2 = f_2' f_2^{(3)} f_2^{(4)} \dots \end{cases} \quad (2-3-1)$$

亦可推到多元系

$$\begin{cases} \ln \gamma_2 = \ln \gamma_2' + \ln \gamma_2^{(3)} + \ln \gamma_2^{(4)} + \dots \\ \ln f_2 = \ln f_2' + \ln f_2^{(3)} + \ln f_2^{(4)} + \dots \end{cases} \quad (2-3-2)$$

Chipman 从实验中发现, 铁液中 C, P, Ni 对 Si 的活度系数的影响规律:

在浓度小时

$$\lg f_{\text{S}} = e_{\text{S}}^j [\%j] \quad (j = \text{C, P, Ni 等})$$

即  $\lg f_{\text{S}}$  与加入的第三元素的浓度成线性关系。

几乎在同时,瓦格纳(Wagner)用泰勒级数展开式从数学理论上解决了多元系溶液活度系数与溶质浓度间相互作用参数的一般式。

### 3.1.2 瓦格纳一次相互作用参数式与 L—E 高次相互作用系数

#### 3.1.2.1 浓度用摩尔分数

在一个多元系溶液中,设组元 1 为溶剂,组元 2, 3, … 为溶质。

在  $T, P$  一定时,有

$$\ln \gamma_2 = f(x_2, x_3, \dots)$$

取纯物质为标准态。且  $x_1 \rightarrow 1$ , 或  $x_2, x_3, \dots \rightarrow 0$  时,对上式在  $x_2 = 0$  附近展开为泰勒级数,得

$$\ln \gamma_2 = \ln \gamma_2^0 + \left( \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_2} \right) x_2 + \left( \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_3} \right) x_3 + \dots + \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial^2 \ln \gamma_2}{\partial x_2^2} x_2^2 + \frac{\partial^2 \ln \gamma_2}{\partial x_3^2} x_3^2 + \dots + 2 \sum_{x_i=2}^n \sum_{j=2}^n \frac{\partial^2 \ln \gamma_2}{\partial x_i \partial x_j} x_i x_j \right] \quad (2-3-3)$$

定义

$$\left( \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_2} \right)_{x_1 \rightarrow 1} = \epsilon_2^{(2)}$$

$$\left( \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_3} \right)_{x_1 \rightarrow 1} = \epsilon_2^{(3)}$$

⋮

$$\left( \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_i} \right)_{x_1 \rightarrow 1} = \epsilon_2^{(i)}$$

称  $\epsilon_2^{(2)}, \epsilon_2^{(3)}, \dots, \epsilon_2^{(i)}$  为组元 2, 3, …,  $i$  对组元 2 的一次相互作用系数。

定义

$$\frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 \ln \gamma_2}{\partial x_2^2} \right)_{x_1 \rightarrow 1} = \rho_2^{(2)}$$

$$\frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 \ln \gamma_2}{\partial x_3^2} \right)_{x_1 \rightarrow 1} = \rho_2^{(3)}$$

⋮

$$\frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 \ln \gamma_2}{\partial x_i^2} \right)_{x_1 \rightarrow 1} = \rho_2^{(i)}$$

$$\left(\frac{\partial^2 \ln \gamma_2}{\partial x_2 \partial x_3}\right)_{x_1 \rightarrow 1} = \rho_2^{(2,3)}$$

$$\vdots$$

$$\left(\frac{\partial^2 \ln \gamma_2}{\partial x_j \partial x_k}\right)_{x_1 \rightarrow 1} = \rho_2^{(j,k)}$$

称  $\rho_2^{(2)}, \rho_2^{(3)}, \dots, \rho_2^{(i)}$  为组元 2, 3,  $\dots, i$  对组元 2 的二次相互作用系数。

$\rho_2^{(2,3)}, \dots, \rho_2^{(j,k)}$  为组元  $j, k$  对组元 2 的二次相互作用系数。

即 
$$\ln \gamma_2 = \ln \gamma_2^0 + \sum_{j=2}^n \epsilon_2^{(j)} x_j + \sum_{j=2}^n \rho_2^{(j)} x_j^2 + \sum_{j=2}^n \sum_{k=2}^n \rho_2^{(j,k)} x_j x_k \quad (2-3-4)$$

一般地, 可以写成 (对  $n$  元系, 1—溶剂, 2, 3,  $\dots, i$  为溶质)

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^0 + \sum_{j=2}^n \epsilon_i^{(j)} x_j + \sum_{j=2}^n \rho_i^{(j)} x_j^2 + \sum_{j=2}^n \sum_{k=2}^n \rho_i^{(j,k)} x_j x_k \quad (2-3-5)$$

### 3.1.2.2 浓度用质量分数

对  $n$  元系溶液, 选 1% 溶液为标准态, 则

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} f_i = f_i^0 = 1$$

所以

$$\lg f_i^0 = 0$$

$$\lg f_i = F(\%2, \%3, \dots, \%i, \dots)$$

将  $\lg f_i$  在  $\%i=0$  附近展开为泰勒级数。

$$\begin{aligned} \ln f_i = & \sum_{j=2}^n \frac{\partial \lg f_i}{\partial [\%j]} [\%j] + \sum_{j=2}^n \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \lg f_i}{\partial [\%j]^2} [\%j]^2 + \\ & \sum_{j=2}^n \sum_{k=2}^n \frac{\partial^2 \lg f_i}{\partial [\%j] \partial [\%k]} [\%j] [\%k] \end{aligned} \quad (2-3-6)$$

同理, 定义

$$e_i^j = \left( \frac{\partial \lg f_i}{\partial [\%j]} \right)_{[\%j] \rightarrow 0} \quad (2-3-7)$$

$$\gamma_i^j = \left( \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \lg f_i}{\partial [\%j]^2} \right)_{[\%j] \rightarrow 0} \quad (2-3-8)$$

$$\gamma_i^{j,k} = \left( \frac{\partial^2 \lg f_i}{\partial [\%j] \partial [\%k]} \right)_{[\%j] \rightarrow 0, [\%k] \rightarrow 0} \quad (2-3-9)$$

所以 
$$\ln f_i = \sum_{j=2}^n e_i^j [\%j] + \sum_{j=2}^n \gamma_i^j [\%j]^2 + \sum_{j=2}^n \sum_{k=2}^n \gamma_i^{j,k} [\%j] [\%k] \quad (2-3-10)$$

练习:

证明

$$(1) \quad \epsilon_i^{(j)} = \epsilon_j^{(i)}$$

$$(2) \quad e_i^j = \left( e_i^j - \frac{1}{230} \right) \left( \frac{M_i}{M_j} \right) + \frac{1}{230}$$

### 3.2 相互作用系数的意义

#### 3.2.1 物理化学意义

关于  $\epsilon_2^{(2)}$ :

等温等压下, 由定义

$$\epsilon_2^{(2)} = \left( \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_2} \right)_{x_1 \rightarrow 1}$$

或

若  $\epsilon_2^{(2)} > 0$  则组元 2 的增加使  $\gamma_2$  增加;

$\epsilon_2^{(2)} < 0$  则组元 2 的增加使  $\gamma_2$  减少。

关于  $\epsilon_2^{(3)}$ :

等温等压下, 由定义

$$\epsilon_2^{(3)} = \left( \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_3} \right)_{x_1 \rightarrow 1}$$

若  $\epsilon_2^{(3)} > 0$  则组元 3 的增加使  $\gamma_2$  增加;

$\epsilon_2^{(3)} < 0$  则组元 3 的增加使  $\gamma_2$  减少。

#### 3.2.2 统计热力学意义

$N_1$  个组元 1 分子和  $N_2$  个组元 2 分子相混合, 则溶液中异种分子偶的数目为:

$$Z \frac{N_1 N_2}{N_1 + N_2}$$

若混合时产生每对异种分子偶内能变化为  $Q'$ , 则溶液混合焓即为

$$\Delta_{\text{mix}} H = Q' Z \frac{N_1 N_2}{N_1 + N_2} \quad (2-3-11)$$

由混合过程基本方程, 得出

$$\Delta_{\text{mix}} G = n_1 RT \ln x_1 + n_2 RT \ln x_2 + Z \frac{N_1 N_2}{N_1 + N_2} Q' \quad (2-3-12)$$

$$G = \Delta_{\text{mix}} G + G^0$$

$$\begin{cases} G_{1,m} = \left( \frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T,p,n_2} = G_1^0 + RT \ln x_1 + ZN_A Q' (1-x_1)^2 \\ G_{2,m} = \left( \frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{T,p,n_1} = G_2^0 + RT \ln x_2 + ZN_A Q' (1-x_2)^2 \end{cases} \quad (2-3-13)$$

$$\begin{cases} \Delta_{\text{mix}} G_1^E = ZN_A Q' (1-x_1)^2 \\ \Delta_{\text{mix}} G_2^E = ZN_A Q' (1-x_2)^2 \end{cases} \quad (2-3-14)$$

$$\text{或} \quad \begin{cases} RT \ln \gamma_1 = ZN_A Q' (1-x_1)^2 \\ RT \ln \gamma_2 = ZN_A Q' (1-x_2)^2 \end{cases} \quad (2-3-15)$$

令  $Q_{12} = ZN_A Q'$ , 称为组元 1, 2 的相互作用能。

对稀溶液, 若  $x_2$  为溶质的浓度, 在  $x_2 \rightarrow 0$  时展开

$$(1-x_2)^2 = 1 - 2x_2 + x_2^2$$

由于  $x_2$  很小, 可以忽略  $x_2^2$  项, 得出

$$(1-x_2)^2 = 1 - 2x_2$$

式 2-3-15 可以写成

$$RT \ln \gamma_2 = Q_{12} - 2Q_{12}x_2 \quad \text{或} \quad \ln \gamma_2 = \frac{(Q_{12} - 2Q_{12}x_2)}{RT}$$

与  $\ln \gamma_2 = \ln \gamma_2^0 + \epsilon_2^2 x_2$  (二元系的瓦格纳方程式) 比较, 得

$$\begin{cases} \ln \gamma_2^0 = \frac{Q_{12}}{RT} \\ \epsilon_2^2 = -\frac{2Q_{12}}{RT} \end{cases} \quad (2-3-16)$$

同理, 对三元系 1-2-3, ( $x_2, x_3$  为稀溶液的溶质)

$$\epsilon_2^3 = \frac{Q_{32} - Q_{12} - Q_{13}}{RT} \quad (2-3-17)$$

同理, 在一般的三元系中, 可以利用两个组元间的相互作用能  $Q_{ij}$  求组元的相互作用系数  $\epsilon_i^{(j)}, \epsilon_j^{(i)}$ 。

**例 2-3-1** 在 Fe-i 二元系中 ( $i = \text{Al, Si, } \dots$ ), 由式 2-3-16, 用组元的相互作用能计算的相互作用系数和实验测量的数据对比, 如表 2-3-1 所示。

表 2-3-1 用相互作用能  $Q_{Fe-i}$  计算的组元的相互作用系数  $\epsilon_i^{(1)}$  和实验测量的对比

<i>i</i>	$Q_{\text{Fe}-i}$ / J · mol <sup>-1</sup>	$\epsilon_i^{(1)}$	
		计 算	文献测定
Al	-43054	5.5	5.3
Si	-144335	18.4	37
Cu	33440	-4.3	-5.5
C	-88034	11.4	11
P	-8778	11.2	—
S	31768	-3.6	-3.7
O	99066	-12.7	-13.0

例 2-3-2 已知  $Q_{C-Si} = -4180 \text{ J/mol}$ ,  $Q_{Fe-C} = -88034 \text{ J/mol}$ ,  $Q_{Fe-Si} = -144335 \text{ J/mol}$ , 求 1983K 时  $\epsilon_C^{\text{Si}}$

解: 由式 2-3-17

$$\begin{aligned}\epsilon_C^{\text{Si}} &= \frac{Q_{C-Si} - Q_{Fe-C} - Q_{Fe-Si}}{RT} \\ &= \frac{-4180 + 88034 + 144335}{8.314 \times 1983} \\ &= 13.84\end{aligned}$$

### 3.2.3 相互作用系数的几何意义

对二元系瓦格纳方程

$$\ln \gamma_2 = \ln \gamma_2^0 + \epsilon_2^2 x_2 + \rho_2^2 x_2^2$$

或

$$\ln(\gamma_2/\gamma_2^0) = \epsilon_2^2 x_2 + \rho_2^2 x_2^2$$

如图 2-3-1 所示。

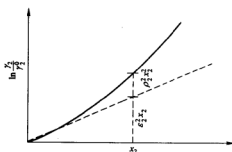


图 2-3-1 相互作用系数的几何描述

在上图中,虚线是线性关系,表示  $\ln \frac{\gamma_2}{\gamma_2^0}$  与  $\epsilon_2^2 x_2$  的线性关系段  $\ln(\gamma_2/\gamma_2^0) = \epsilon_2^2 x_2$ ; 实线是非线性关系  $\ln(\gamma_2/\gamma_2^0) = \epsilon_2^2 x_2 + \rho_2^2 x_2^2$ , 其中  $\rho_2^2 x_2^2$  是虚线与实线之间距离, 是非线性程度的描述。可以看出, 随着浓度  $x_2$  的增大,  $\rho_2^2 x_2^2$  越来越大,  $\ln \frac{\gamma_2}{\gamma_2^0}$  与  $x_2$  的关系偏离线性关系的程度在增大。

### 3.3 相互作用系数与原子序数的关系

Turkdogan 研究 1823K, 碳饱和的 Fe—C—j 三元系, 发现  $\epsilon_{C(j)} \sim j$  的原子序数之间的规律, 如图 2-3-2 所示。可以看出, 其关系与元素周期表有着类似的规律。

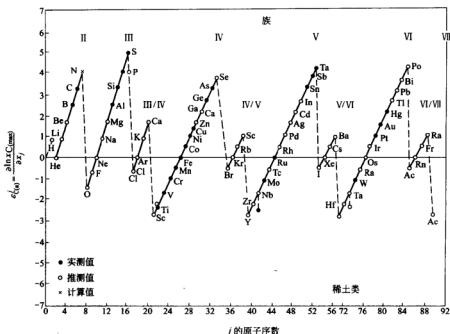


图 2-3-2 相互作用系数与原子序数图

### 3.4 温度对相互作用参数的影响

对 1-2-3 三元系溶液中

$$\lg f_2 = \lg f_2' + \lg f_2^{\circ}$$

或

$$\lg f_2 = e_2^{\circ}[\%2] + e_2^{\circ}[\%3]$$

两边同乘以  $2.303RT$

$$2.303RT \lg f_2 = 2.303RT \lg f_2' + 2.303RT \lg f_2^{\circ}$$

就是

$$\Delta_{\text{mix}} G_2^{\circ} = 2.303RT e_2^{\circ}[\%2] + 2.303RT e_2^{\circ}[\%3]$$

$$= \bar{G}_2^{(\%2)} + \bar{G}_2^{(\%3)}$$

(2-3-18)

式中,  $\bar{G}_2^{(\%2)}$ 、 $\bar{G}_2^{(\%3)}$  分别表示组元 2, 3 对超额自由能的贡献, 且

$$\bar{G}_2^{(\%3)} = H_2^{(\%3)} - TS_2^{(\%3)}$$

(2-3-19)

定义

$$\left( \frac{\partial H_2^{(\%3)}}{\partial [\%3]} \right)_{[\%1] \rightarrow 100} = h_2^{(3)} \quad \text{焓的相互作用参数}$$

$$\left( \frac{\partial S_2^{(\%3)}}{\partial [\%3]} \right)_{[\%1] \rightarrow 100} = S_2^{(3)} \quad \text{熵的相互作用参数}$$

所以 
$$\begin{aligned} G_2^{(\%3)} &= 2.303RT e_2^i [\%3] \\ &= h_2^{(\%3)} [\%3] - TS_2^{(\%3)} [\%3] \end{aligned} \quad (2-3-20)$$

故 
$$e_2^i = \frac{h_2^{(\%3)}}{2.303RT} - \frac{S_2^{(\%3)}}{2.303R} \quad (2-3-21)$$

$h_2^{(\%3)}, S_2^{(\%3)}$  与温度无关, 令

$$A_2 = \frac{h_2^{(\%3)}}{2.303R} \quad B_2 = \frac{S_2^{(\%3)}}{2.303R}$$

则 
$$e_2^{(\%3)} = \frac{A_2}{T} + B_2 \quad (2-3-22)$$

一般地 
$$e_i^j = \frac{A_i}{T} + B_i \quad (2-3-23)$$



## 第四章 铁液中溶质的活度系数

上一章对铁溶液中组元的活度系数的描述是用瓦格纳方程,描述采用常规的方法和统计热力学方法,但是瓦格纳方程式有如下的局限性:

(1)溶质的浓度较高时,在瓦格纳方程中不能忽略二次以上的项,但二次以上相互作用系数由于实验精度上的限制,可靠的数据不多。

(2)一次相互作用系数一个不能缺少,特别是浓度比较大的组元和作用系数较大的组元。二次作用系数在实验上是不可能测全的,如果数据不全,即失去应用意义。

(3)溶质的浓度很大时,瓦格纳方程几乎不能使用。

由于以上原因,限制了瓦格纳方程在实际溶液中的使用范围。为此 Darken 提出了一种解决方案。

### 4.1 Darken 二次型与规则溶液模型

#### 4.1.1 铁系二元系的特点

Darken 总结了一些铁系二元系和部分三元系的溶质的活度系数随其浓度变化的规律。对 1—2 二元系,如图 2-4-1 所示。

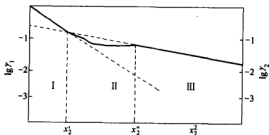


图 2-4-1 铁系二元系的活度系数与浓度的关系

将溶液按组元 2 的浓度的大小分为 3 个区:

I 区  $0 < x_2 < x_2^1$  组元 2 作为溶质,此时

$$\begin{cases} \lg \gamma_1 = ax_2^2 \\ \lg \gamma_2 = ax_2^2 + m \end{cases} \quad \text{或} \quad \begin{cases} \lg \gamma_1 = a(1-x_1)^2 \\ \lg \gamma_2 = a(1-x_2)^2 + m \end{cases} \quad (2-4-1)$$

III 区  $x_2^2 < x_2 < 1$  组元 2 作为溶剂,此时有如下关系:

$$\begin{cases} \lg \gamma_1 = bx_2^2 + n \\ \lg \gamma_2 = bx_1^2 \end{cases} \quad \text{或} \quad \begin{cases} \lg \gamma_1 = b(1-x_1)^2 + n \\ \lg \gamma_2 = b(1-x_2)^2 \end{cases} \quad (2-4-2)$$

II 区  $x_2' < x_2 < x_2''$  溶液没有明显的规律。

I 区、III 区有共同的规律,可用如下例题说明。

例:Fe—Si 二元系

I 区,Fe 为溶剂,

$$\lg \gamma_{\text{Fe}} = -3.10x_{\text{Si}}^2$$

$$\lg \gamma_{\text{Si}} = -3.10x_{\text{Fe}}^2 + 0.35$$

III 区,Si 为溶剂,

$$\lg \gamma_{\text{Si}} = -0.78x_{\text{Fe}}^2$$

$$\lg \gamma_{\text{Fe}} = -0.78x_{\text{Si}}^2 - 0.86$$

讨论:

Fe 系二元系在全浓度范围内可分为 3 个区域。

(1) I, III 区域:溶剂的活度系数的对数和溶质的浓度平方成正比,  $Y = KX$  型。

溶质的活度系数的对数和溶剂的浓度平方成正比,  $Y = KX + I$  型。

在同一区域,溶剂与溶质同浓度的线性关系有相同的斜率  $K$ 。

(2) 系数  $m, n$  的确定

区域 I : 2 为溶质

$$\lg \gamma_2 = ax_1^2 + m$$

当  $x_2 \rightarrow 0$  (或  $x_1 \rightarrow 1$ ) 时,

由  $\gamma_2 = \gamma_2^\theta f_2 \quad f_2 = 1$

所以  $\gamma_2 |_{x_2 \rightarrow 0} = \gamma_2^\theta$

故  $m = \lg \gamma_2^\theta - a \quad (2-4-3)$

同理,区域 III : 1 为溶质

$$\lg \gamma_1 = ax_2^2 + n$$

当  $x_1 \rightarrow 0$  (或  $x_2 \rightarrow 1$ ) 时,

由  $\gamma_1 = \gamma_1^\theta f_1 \quad f_1 = 1$

所以  $\gamma_1 |_{x_1 \rightarrow 0} = \gamma_1^\theta$

故  $n = \lg \gamma_1^\theta - b \quad (2-4-4)$

(3) 铁系二元系 I, III 区域 Darken 方程的一般式

$$\begin{aligned} \text{区域 I: 2-溶质} \quad & \begin{cases} \lg \gamma_1 = ax_1^2 \\ \lg \frac{\gamma_2}{\gamma_1^2} = a(x_1^2 - 1) = a(-2x_2 + x_2^2) \end{cases} \end{aligned} \quad (2-4-5)$$

$$\begin{aligned} \text{区域 III: 1-溶质} \quad & \begin{cases} \lg \frac{\gamma_1}{\gamma_1^2} = b(x_2^2 - 1) = b(-2x_1 + x_1^2) \\ \lg \gamma_2 = bx_1^2 \end{cases} \end{aligned} \quad (2-4-6)$$

#### 4.1.2 区域 II 的特点

区域 II:  $x_2' < x_2 < x_2''$

下面研究区域 II 中溶液的特点:

(1) 稳定性与过剩稳定性的定义

稳定性: 在溶液中, 定义  $\frac{d^2 G_m}{dx_1^2}$  或  $\frac{d^2 G_m}{dx_2^2}$  为溶液的稳定性。

其中  $\frac{d^2 G_m}{dx_1^2} = \frac{d^2 G_m}{dx_2^2}$

过剩稳定性: 在溶液中, 定义  $\frac{d^2 \Delta_{\text{mix}} G^E}{dx_1^2}$  或  $\frac{d^2 \Delta_{\text{mix}} G^E}{dx_2^2}$  为溶液的过剩稳定性。

(2) 稳定性方程

对组元 2, 由偏摩尔量和摩尔量关系式, 可以知道

$$\begin{aligned} G_{2,m} &= G_m + x_1 \left( \frac{dG_m}{dx_2} \right) \\ &= G_m + (1 - x_2) \frac{dG_m}{dx_2} \end{aligned} \quad (2-4-7)$$

两边皆对  $x_2$  求导

$$\begin{aligned} \frac{dG_{2,m}}{dx_2} &= \frac{dG_m}{dx_2} + (1 - x_2) \frac{d^2 G_m}{dx_2^2} - \frac{dG_m}{dx_2} \\ &= (1 - x_2) \frac{d^2 G_m}{dx_2^2} \end{aligned} \quad (2-4-8)$$

所以

$$\frac{d^2 G_m}{dx_2^2} = \frac{1}{1 - x_2} \frac{dG_{2,m}}{dx_2} = - \frac{2dG_{2,m}}{d(1 - x_2)^2}$$

同理, 对过剩稳定性

$$\frac{d^2 \Delta_{\text{mix}} G^E}{dx_2^2} = - \frac{2d\Delta_{\text{mix}} G_2^E}{d(1 - x_2)^2}$$

而

$$\begin{aligned} G_{2,m} &= G_2^0 + RT \ln a_2 \\ \Delta_{\text{mix}} G_2^E &= \Delta_{\text{mix}} G_2 - \Delta_{\text{mix}} G_{2,m} \\ &= RT \ln \gamma_2 \end{aligned}$$

所以 
$$\begin{cases} \frac{d^2 G_m}{dx_2^2} = -\frac{2RT d \ln a_2}{d(1-x_2)^2} = -4.605RT \frac{d \lg a_2}{d(1-x_2)^2} \\ \frac{d^2 \Delta_{\text{mix}} G^E}{dx_2^2} = -\frac{2RT d \ln \gamma_2}{d(1-x_2)^2} = -4.605RT \frac{d \lg \gamma_2}{d(1-x_2)^2} \end{cases} \quad (2-4-9)$$

(3) 过剩稳定性的变化规律

实验指出

$$\frac{d^2 \Delta_{\text{mix}} G^E}{dx_2^2} = -4.605RT \frac{d \lg \gamma_2}{d(1-x_2)^2} = A \quad 0 < x_2 < x_2' \quad (2-4-10)$$

$$\frac{d^2 \Delta_{\text{mix}} G^E}{dx_2^2} \quad \text{极值或急剧变化} \quad x_2' < x_2 < x_2'' \quad (2-4-11)$$

$$\frac{d^2 \Delta_{\text{mix}} G^E}{dx_2^2} = -4.605RT \frac{d \lg \gamma_2}{d(1-x_2)^2} = B \quad x_2'' < x_2 < 1 \quad (2-4-12)$$

如图 2-4-2、图 2-4-3 所示是过剩稳定性与浓度的关系。

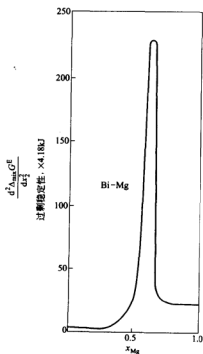


图 2-4-2 过剩稳定性与浓度的关系(1)

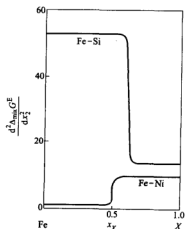


图 2-4-3 过剩稳定性与浓度的关系(2)

## 4.1.3 Darken 二次型

在 1—2 二元系溶液中  
对区域 I

$$\begin{cases} \lg \gamma_1 = a_{12} x_2^2 \\ \lg \gamma_2 / \gamma_2^0 = a_{12} (-2x_2 + x_2^2) \end{cases}$$

$$\begin{aligned} \text{而} \quad \Delta_{\text{mix}} G_m^E &= x_1 \Delta_{\text{mix}} G_1^E + x_2 \Delta_{\text{mix}} G_2^E \\ &= x_1 RT \ln \gamma_1 + x_2 RT \ln \gamma_2 \\ &= 2.303 RT [a_{12} x_1 x_2^2 + x_2 \lg \gamma_2^0 - 2a_{12} x_2^2 + a_{12} x_2^3] \\ &= 2.303 RT x_2 [a_{12} x_1 x_2 + \lg \gamma_2^0 - 2a_{12} x_2 + a_{12} x_2^2] \end{aligned}$$

整理得

$$\Delta_{\text{mix}} G_m^E = 2.303 RT (x_2 \lg \gamma_2^0 - a_{12} x_2^2) \quad (2-4-13)$$

该式叫作 Darken 二次型

若  $\lg \gamma_2^0 = a_{12}$ , 则

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{mix}} G_m^E &= 2.303 RT a_{12} x_2 (1 - x_2) \\ &= 2.303 RT a_{12} x_1 x_2 \end{aligned} \quad (2-4-14)$$

所以, 该式是正规溶液, 另外, 从另一方面可以看出, Darken 二次型是正规溶液模型的一般形式, 而正规溶液是 Darken 二次型在  $\lg \gamma_2^0 = a_{12}$  时的特殊形式。

4.2 三元系  $\lg \gamma_i$  的计算

对区域 I

$$\begin{cases} \lg \gamma_1 = a_{12} x_2^2 \\ \lg \gamma_2 / \gamma_2^0 = a_{12} (-2x_2 + x_2^2) \end{cases}$$

将二元系中 Darken 二次型推广到三元系, 有

$$\frac{\Delta_{\text{mix}} G_m^E}{2.303 RT} = x_2 \lg \gamma_2^0 + x_3 \lg \gamma_3^0 - a_{12} x_2^2 - a_{13} x_3^2 - (a_{12} + a_{13} - a_{23}) x_2 x_3 \quad (2-4-15)$$

其中

$$a_{12} = \frac{\lg \gamma_1}{x_2^2}$$

$$a_{13} = \frac{\lg \gamma_1}{x_3^2}$$

这是在三元系溶液中组元 1—溶剂, 组元 2, 3—溶质;  
而对于 2—3 体系

$$\alpha_{23} = \frac{\lg \gamma_1}{x_3^2}$$

可以认为：组元 2—溶剂，组元 3—溶质。

前面的推导中，得到二元系中

$$\begin{cases} G_{1,m} = G_m + (1 - x_1) \left( \frac{dG_m}{dx_1} \right) \\ G_{2,m} = G_m + (1 - x_2) \left( \frac{dG_m}{dx_2} \right) \end{cases}$$

三元系中，同样有如下关系：

$$\begin{cases} G_{1,m} = G_m + (1 - x_1) \left( \frac{\partial G_m}{\partial x_1} \right)_{x_2/x_3} \\ G_{2,m} = G_m + (1 - x_2) \left( \frac{\partial G_m}{\partial x_2} \right)_{x_1/x_3} \\ G_{3,m} = G_m + (1 - x_3) \left( \frac{\partial G_m}{\partial x_3} \right)_{x_1/x_2} \end{cases} \quad (2-4-16)$$

$$\text{所以} \quad \begin{cases} 2.303RT \lg \gamma_1 = \Delta_{\text{mix}} G_m^E + (1 - x_1) \left( \frac{\partial \Delta_{\text{mix}} G_m^E}{\partial x_1} \right)_{x_2/x_3} \\ 2.303RT \lg \gamma_2 = \Delta_{\text{mix}} G_m^E + (1 - x_2) \left( \frac{\partial \Delta_{\text{mix}} G_m^E}{\partial x_2} \right)_{x_1/x_3} \\ 2.303RT \lg \gamma_3 = \Delta_{\text{mix}} G_m^E + (1 - x_3) \left( \frac{\partial \Delta_{\text{mix}} G_m^E}{\partial x_3} \right)_{x_1/x_2} \end{cases} \quad (2-4-17)$$

$$\text{令} \quad \frac{x_2}{x_3} = K$$

$$\begin{aligned} \text{则} \quad x_1 + x_2 + x_3 &= x_1 + x_3 \left( 1 + \frac{x_2}{x_3} \right) \\ &= x_1 + x_3 (1 + K) = 1 \end{aligned}$$

两边对  $x_1$  求导

$$1 + (1 + K) \left( \frac{\partial x_3}{\partial x_1} \right)_{x_2/x_3} = 0$$

$$\begin{aligned} \text{所以} \quad \left( \frac{\partial x_3}{\partial x_1} \right)_{x_2/x_3} &= -\frac{1}{1 + K} = -\frac{1}{1 + \frac{x_2}{x_3}} \\ &= -\frac{x_3}{x_2 + x_3} \\ &= -\frac{x_3}{1 - x_1} \end{aligned}$$

三元系的 Darken 二次型可变为

$$\frac{\Delta_{\text{mix}} G_m^E}{2.303RT} = x_3 \left( \frac{x_2}{x_3} \lg \gamma_2^0 + \lg \gamma_3^0 \right) - x_3^2 \left( a_{12} \frac{x_2^2}{x_3^2} + a_{13} \right) - (a_{12} + a_{13} - a_{23}) x_3^2 \frac{x_2}{x_3} \quad (2-4-18)$$

$\frac{x_2}{x_3}$  一定时, 上式对  $x_1$  求导

$$\begin{aligned} \frac{1}{2.303RT} \frac{\partial \Delta_{\text{mix}} G_m^E}{\partial x_1} &= \left( \frac{\partial x_3}{\partial x_1} \right)_{x_2/x_3} \left( \frac{x_2}{x_3} \lg \gamma_2^0 + \lg \gamma_3^0 \right) - \\ &2x_3 \left( \frac{\partial x_3}{\partial x_2} \right)_{x_2/x_3} \left( a_{12} \frac{x_2^2}{x_3^2} + a_{13} \right) - 2x_3 \left( \frac{\partial x_3}{\partial x_1} \right)_{x_2/x_3} (a_{12} + a_{13} - a_{23}) \frac{x_2}{x_3} \\ &= -\frac{x_3}{1-x_1} \left( \frac{x_2}{x_3} \lg \gamma_2^0 + \lg \gamma_3^0 \right) + \frac{2x_3^2}{1-x_1} \left( a_{12} \frac{x_2^2}{x_3^2} + a_{13} \right) + \\ &\frac{2x_2x_3}{1-x_1} (a_{12} + a_{13} - a_{23}) \end{aligned} \quad (2-4-19)$$

将式 2-4-15、式 2-4-19 代入式 2-4-17 中并整理得

$$\lg \gamma_1 = a_{12} x_2^2 + (a_{12} + a_{13} - a_{23}) x_2 x_3 \quad (2-4-20)$$

同理可得

$$\begin{aligned} \lg \frac{\gamma_2}{\gamma_2^0} &= -2a_{12} x_2 + (a_{23} - a_{12} - a_{13}) x_3 + a_{12} x_2^2 + \\ &a_{13} x_3^2 + (a_{12} + a_{13} - a_{23}) x_2 x_3 \end{aligned} \quad (2-4-21)$$

$$\lg \frac{\gamma_3}{\gamma_3^0} = -2a_{13} x_3 + (a_{23} - a_{12} - a_{13}) x_2 + a_{13} x_3^2 +$$

$$a_{13} x_3^2 + (a_{12} + a_{13} - a_{23}) x_2 x_3 \quad (2-4-22)$$

注: 求三元系中  $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$  的前提, 必须先求出以下参数:

$$\left. \begin{array}{l} \gamma_2^0 \\ \gamma_3^0 \\ a_{12} \\ a_{13} \end{array} \right\} \text{—— 由二元系溶液的试验求;}$$

式中  $a_{23}$  —— 由三元系溶液的试验求。

### 4.3 Darken 二次型与 Wagner 方程比较

(1) 在 1-2-3 三元系中, 若  $x_2 \rightarrow 0, x_3 \rightarrow 0$  时

$$\begin{aligned}
 &\text{Wagner 式} \quad \begin{cases} \ln \gamma_2 = \ln \gamma_2^0 + \epsilon_2^2 x_2 + \epsilon_2^3 x_3 \\ \ln \gamma_3 = \ln \gamma_3^0 + \epsilon_3^3 x_3 + \epsilon_3^2 x_2 \end{cases} \\
 &\text{或} \quad \begin{cases} \ln \frac{\gamma_2}{\gamma_2^0} = \epsilon_2^2 x_2 + \epsilon_2^3 x_3 \\ \ln \frac{\gamma_3}{\gamma_3^0} = \epsilon_3^3 x_3 + \epsilon_3^2 x_2 \end{cases} \quad (2-4-23)
 \end{aligned}$$

对式 2-4-21、式 2-4-22 如忽略二次项,得

$$\begin{cases} \lg \frac{\gamma_2}{\gamma_2^0} = -2a_{12}x_2 + (a_{23} - a_{12} - a_{13})x_3 \\ \lg \frac{\gamma_3}{\gamma_3^0} = -2a_{13}x_3 + (a_{23} - a_{12} - a_{13})x_2 \end{cases} \quad (2-4-24)$$

式 2-4-23 和式 2-4-24 比较,得

$$\begin{cases} \epsilon_2^2/2.303 = -2a_{12} \\ \epsilon_3^3/2.303 = -2a_{13} \\ \epsilon_2^3/2.303 = \epsilon_3^2/2.303 = a_{23} - a_{12} - a_{13} \end{cases} \quad (2-4-25)$$

(2)  $x_2, x_3$  较大时, Wagner 式如下

$$\begin{cases} \ln \frac{\gamma_2}{\gamma_2^0} = \epsilon_2^2 x_2 + \epsilon_2^3 x_3 + \rho_2^2 x_2^2 + \rho_2^3 x_3^2 + \rho_2^{(2,3)} x_2 x_3 \\ \ln \frac{\gamma_3}{\gamma_3^0} = \epsilon_3^2 x_2 + \epsilon_3^3 x_3 + \rho_3^2 x_2^2 + \rho_3^3 x_3^2 + \rho_3^{(2,3)} x_2 x_3 \end{cases} \quad (2-4-26)$$

与式 2-4-21、式 2-4-22 比较,可得

$$\begin{cases} \rho_2^2/2.303 = a_{12} \\ \rho_3^3/2.303 = a_{13} \\ \rho_2^{(2,3)}/2.303 = \rho_3^{(2,3)}/2.303 = a_{12} + a_{13} - a_{23} \\ \rho_5^2/2.303 = a_{12} \\ \rho_3^3/2.303 = a_{13} \end{cases} \quad (2-4-27)$$

讨论:

(1) 用 Darken 二次型准确计算三元系的活度系数只需  $a_{12}, a_{13}, a_{23}$  三个参数,而 Wagner 式则需  $\epsilon_2^2, \epsilon_2^3, \epsilon_3^2, \epsilon_3^3, \rho_2^2, \rho_2^3, \rho_2^{(2,3)}, \rho_3^{(2,3)}$  7 个参数;

(2) 溶质浓度  $< 30\%$  时,原则用 Darken 二次型皆可取得满意的结果。

例 2-4-1 对饱和的 Fe—C—j 三元系,求组元 j 的活度系数。



解:对 Fe—C 二元系,若碳饱和

$$\lg a'_c = \lg \gamma'_c + \lg x'_c$$

其中  $x'_c$  是二元系中碳的溶解度,而

$$\lg \left( \frac{\gamma'_c}{\gamma_c^0} \right) = a_{Fe-C} x'_c (-2 + x'_c) \quad (2-4-28)$$

对 Fe—C—j 三元系(碳饱和)

$$\lg a_c = \lg \gamma_c + \lg x_c \quad (\text{其中 } x_c \text{ 是三元系中碳的溶解度})$$

$$\lg \left( \frac{\gamma_c}{\gamma_c^0} \right) = -2a_{Fe-C} x_c + (a_{C-j} - a_{Fe-C} - a_{Fe-j}) x_j + a_{Fe-C} x_c^2 + a_{Fe-j} x_j^2 + (a_{Fe-C} + a_{Fe-j} - a_{C-j}) x_c x_j \quad (2-4-29)$$

碳饱和时,  $a'_c = a_c$  (碳饱和时,二元系和三元系的活度相等)

所以

$$a'_c = x'_c \gamma'_c = x_c \gamma_c$$

$$\lg \frac{\gamma_c}{\gamma'_c} = \lg \frac{x'_c}{x_c}$$

或

$$\lg \gamma_c = \lg \gamma'_c + \lg \frac{x'_c}{x_c} \quad (2-4-30)$$

两边同时减  $\lg \gamma_c^0$ , 得

$$\lg \frac{\gamma_c}{\gamma_c^0} = \lg \frac{\gamma'_c}{\gamma_c^0} + \lg \frac{x'_c}{x_c} \quad (2-4-31)$$

将式 2-4-28, 式 2-4-29 代入式 2-4-31 得

$$\begin{aligned} & -2a_{Fe-C} x_c + (a_{C-j} - a_{Fe-C} - a_{Fe-j}) x_j + a_{Fe-C} x_c^2 + \\ & a_{Fe-j} x_j^2 + (a_{Fe-C} + a_{Fe-j} - a_{C-j}) x_c x_j \\ & = a_{Fe-C} x'_c (-2 + x'_c) + \lg \frac{x'_c}{x_c} \end{aligned}$$

整理得

$$a_{C-j} - a_{Fe-C} - a_{Fe-j} = \frac{\lg \frac{x'_c}{x_c} - a_{Fe-C} \{x'_c(2 - x'_c) - x_c(2 - x_c)\} - a_{Fe-j} x_j^2}{x_j(1 - x_c)}$$

令

$$X = \lg \frac{x'_c}{x_c} - a_{Fe-C} \{x'_c(2 - x'_c) - x_c(2 - x_c)\} - a_{Fe-j} x_j^2$$

$$Y = x_j(1 - x_c)$$

则

$$X = (a_{C-j} - a_{Fe-C} - a_{Fe-j})Y$$

作 X-Y 关系图, 求出斜率  $a_{C-j} - a_{Fe-C} - a_{Fe-j}$ , 由二元系的规则溶液可知  $a_{Fe-C}$ ,  $a_{Fe-j}$ , 即可求出  $a_{C-j}$ 。

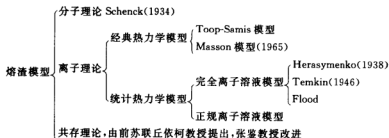
万谷志郎利用 Fe—C—j ( $j = \text{Al, Co, Cu, Mn, Ni, S}$ ) 三元系资料, 求出的 X-Y 图表明 X-Y 近似为直线。求出  $a_{C-j}$  后, 代入式 2-4-20, 式 2-4-21, 式 2-4-22 可计算出  $\gamma_{Fe}$ ,  $\gamma_c$ ,  $\gamma_j$ 。

练习: 证明式 2-4-21, 式 2-4-22 关系式。

## 第五章 熔渣的热力学模型(I)

### ——经典热力学模型

溶渣的活度计算要用溶渣模型,溶渣模型可以分为以下几种:

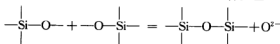


#### 5.1 离子理论——Masson 模型

1961年, G. W. Toop 在他的导师 C. S. Samis 教授的指导下, 在 Univ. of British Columbia 完成了其硕士论文。提出了二元硅酸盐系( $\text{MO}-\text{SiO}_2$ )理论模型——Toop 模型(发表在 The Metallurgical Society of AIME. Transactions C. Vol(224) Oct. (1962))。

Toop 理论基本要点:

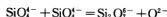
二元硅酸盐( $\text{MO}-\text{SiO}_2$ )系中, 复合阴离子之间有下列聚合反应



或



或



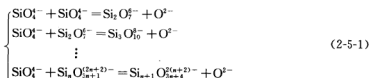
$$K = \frac{x_{\text{O}^{2-}} \cdot x_{\text{O}^0}}{x_{\text{O}^-}^2}$$

利用  $K$  值, 可由熔渣中的  $x_{\text{SiO}_2}$  计算出  $\text{O}^0$ ,  $\text{O}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$  离子的浓度, 然后求出  $\text{MO}$  和  $\text{SiO}_2$  的活度, 但是 Toop 模型由于考虑的是硅酸盐的单链结构, 所以计算的结论与实际结果差别较大。后来 Masson 在 Toop 模型的基础上于 1965 年提出了全链结构模型(all chain configuration), 1970 年进一步完善, 可比较准确地计算出硅酸盐体系  $\text{MO}-\text{SiO}_2$  的活度。

##### 5.1.1 基本假设

(1) 熔渣中, 离子的活度等于其浓度(摩尔分数)。

(2)所有复合阴离子均是链状结构,  $\text{SiO}_4^{4-}$ ,  $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ ,  $\text{Si}_3\text{O}_{10}^{8-}$ ,  $\dots$ ,  $\text{Si}_n\text{O}_{3n+1}^{(2n+2)-}$ 。且这些离子之间的聚合反应达平衡,平衡常数皆相等。



### 5.1.2 热力学模型

在 Masson 模型的假设下,可得到计算硅酸盐体系中 MO 的活度的关系式:

$$X_{\text{SiO}_2} = \frac{1}{3-K + \frac{a_{\text{MO}}}{1-a_{\text{MO}}} + \frac{K(K-1)}{\frac{a_{\text{MO}}}{1-a_{\text{MO}}} + K}} \quad (2-5-2)$$

证明:由假设条件(2)。设式 2-5-1 中所有反应的平衡常数皆为  $K$ ,则

$$\begin{cases} X_{\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}} = K \frac{X_{\text{SiO}_4^{4-}}}{X_{\text{O}^{2-}}} X_{\text{SiO}_4^{4-}} & (m=2) \\ X_{\text{Si}_3\text{O}_{10}^{8-}} = K \frac{X_{\text{SiO}_4^{4-}}}{X_{\text{O}^{2-}}} X_{\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}} = \left(K \frac{X_{\text{SiO}_4^{4-}}}{X_{\text{O}^{2-}}}\right)^2 X_{\text{SiO}_4^{4-}} & (m=3) \\ \vdots \\ X_{\text{Si}_n\text{O}_{3n+1}^{(2n+2)-}} = \left(K \frac{X_{\text{SiO}_4^{4-}}}{X_{\text{O}^{2-}}}\right)^{n-1} X_{\text{SiO}_4^{4-}} & (m=m) \end{cases} \quad (2-5-3)$$

所有阴离子分数之和等于 1,即

$$X_{\text{O}^{2-}} + \sum X_{\text{Si}_n\text{O}_{3n+1}^{(2n+2)-}} = 1 \quad (2-5-4)$$

令

$$K \frac{X_{\text{SiO}_4^{4-}}}{X_{\text{O}^{2-}}} = b$$

所以

$$1 - X_{\text{O}^{2-}} = \sum X_{\text{Si}_n\text{O}_{3n+1}^{(2n+2)-}} = \sum X_{\text{SiO}_4^{4-}} b^{n-1} = X_{\text{SiO}_4^{4-}} \sum b^{n-1} \quad (2-5-5)$$

利用级数求和公式

$$\begin{aligned} \sum b^{n-1} &= \frac{1}{1-b} & (b < 1) \\ &= \frac{1}{1-K \frac{X_{\text{SiO}_4^{4-}}}{X_{\text{O}^{2-}}}} \\ &= \frac{X_{\text{O}^{2-}}}{X_{\text{O}^{2-}} - K X_{\text{SiO}_4^{4-}}} \end{aligned}$$

代入式 2-5-5 得

$$1 - X_{O^{2-}} = \frac{X_{SiO_4^{4-}} - X_{O^{2-}}}{X_{O^{2-}} - K X_{SiO_4^{4-}}}$$

解得

$$X_{SiO_4^{4-}} = \frac{X_{O^{2-}}(1 - X_{O^{2-}})}{X_{O^{2-}} + K(1 - X_{O^{2-}})} \quad (2-5-6)$$

而  $X_{SiO_4^{4-}}$  与  $X_{SiO_2}$  有关, 因为

$$X_{SiO_2} = \frac{n_{SiO_2}}{n_{MO} + n_{MOX(总)} + n_{SiO_2}} \quad (2-5-7)$$

由

$$\begin{cases} SiO_2 + 2O^{2-} = SiO_4^{4-} & (m=1) \\ 2SiO_2 + 3O^{2-} = Si_2O_7^{4-} & (m=2) \\ 3SiO_2 + 4O^{2-} = Si_3O_{10}^{8-} & (m=3) \\ \vdots \\ m SiO_2 + (m+1)O^{2-} = Si_mO_{3m+1}^{(2m+2)-} & (m=m) \end{cases} \quad (2-5-8)$$

所以

$$\begin{aligned} n_{SiO_2} &= n_{SiO_4^{4-}} + 2n_{Si_2O_7^{4-}} + 3n_{Si_3O_{10}^{8-}} + \dots \\ &= \sum m n_{Si_mO_{3m+1}^{(2m+2)-}} \end{aligned} \quad (2-5-9)$$

$$n_{MO} = n_{O^{2-}}$$

$$\begin{aligned} n_{MOX(总)} &= 2n_{SiO_4^{4-}} + 3n_{Si_2O_7^{4-}} + 4n_{Si_3O_{10}^{8-}} + \dots \\ &= \sum (m+1) n_{Si_mO_{3m+1}^{(2m+2)-}} \end{aligned}$$

这是由于复杂硅酸盐离子与碱性金属离子之间有如下关系

$$\begin{cases} SiO_4^{4-} + 2M^{2+} = 2MO \cdot SiO_2 \\ Si_2O_7^{4-} + 3M^{2+} = 3MO \cdot 2SiO_2 \\ \vdots \\ Si_mO_{3m+1}^{(2m+2)-} + (m+1)M^{2+} = (m+1)MO \cdot mSiO_2 \end{cases}$$

所以

$$\begin{cases} n_{MOX(总)_1} = 2n_{SiO_4^{4-}} \\ n_{MOX(总)_2} = 3n_{Si_2O_7^{4-}} \\ \vdots \\ n_{MOX(总)_m} = (m+1)n_{Si_mO_{3m+1}^{(2m+2)-}} \end{cases} \quad (2-5-10)$$

$$\text{所以} \quad X_{SiO_2} = \frac{\sum m n_{Si_mO_{3m+1}^{(2m+2)-}}}{n_{O^{2-}} + \sum (m+1) n_{Si_mO_{3m+1}^{(2m+2)-}} + \sum m n_{Si_mO_{3m+1}^{(2m+2)-}}}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{\sum m n_{\text{Si}_m\text{O}_{2m+1}^{(2m+2)-}}}{n_{\text{O}^{2-}} + \sum (2m+1) n_{\text{Si}_m\text{O}_{2m+1}^{(2m+2)-}}} \quad (\text{分子分母同除以溶液中的总摩尔数}) \\
&= \frac{\sum m X_{\text{Si}_m\text{O}_{2m+1}^{(2m+2)-}}}{X_{\text{O}^{2-}} + \sum (2m+1) X_{\text{Si}_m\text{O}_{2m+1}^{(2m+2)-}}} \quad (\text{将式 2-5-3 代入}) \\
&= \frac{\sum m \left( K \frac{X_{\text{SiO}_4^{4-}}}{X_{\text{O}^{2-}}} \right)^{m-1} X_{\text{SiO}_4^{4-}}}{X_{\text{O}^{2-}} + \sum (2m+1) \left( K \frac{X_{\text{SiO}_4^{4-}}}{X_{\text{O}^{2-}}} \right)^{m-1} X_{\text{SiO}_4^{4-}}} \\
&= \frac{X_{\text{SiO}_4^{4-}} \sum m b^{m-1}}{X_{\text{O}^{2-}} + X_{\text{SiO}_4^{4-}} \sum (2m+1) b^{m-1}} \quad (2-5-11)
\end{aligned}$$

利用级数求和公式

$$1 + 2b + 3b^2 + \cdots = \sum m b^{m-1} = \frac{1}{(1-b)^2} \quad (2-5-12)$$

$$3 + 5b + 7b^2 + \cdots = \sum (2m+1) b^{m-1} = \frac{3-b}{(1-b)^2} \quad (2-5-13)$$

式 2-5-11 可以写成

$$X_{\text{SiO}_2} = \frac{X_{\text{SiO}_4^{4-}} \frac{1}{(1-b)^2}}{X_{\text{O}^{2-}} + X_{\text{SiO}_4^{4-}} \frac{3-b}{(1-b)^2}}$$

将  $b = K \frac{X_{\text{SiO}_4^{4-}}}{X_{\text{O}^{2-}}}$  代入

$$= \frac{X_{\text{SiO}_4^{4-}}}{X_{\text{O}^{2-}} \left( 1 - K \frac{X_{\text{SiO}_4^{4-}}}{X_{\text{O}^{2-}}} \right)^2 + X_{\text{SiO}_4^{4-}} \left( 3 - K \frac{X_{\text{SiO}_4^{4-}}}{X_{\text{O}^{2-}}} \right)}$$

将式 2-5-6 代入

$$= \frac{1}{3 - K + \frac{X_{\text{O}^{2-}}}{1 - X_{\text{O}^{2-}}} + \frac{K(K-1)}{1 - X_{\text{O}^{2-}}} + K} \quad (2-5-14)$$

或

$$X_{\text{SiO}_2} = \frac{1}{3 - K + \frac{a_{\text{MO}}}{1 - a_{\text{MO}}} + \frac{K(K-1)}{1 - a_{\text{MO}}} + K} \quad (2-5-15)$$

### 5.1.3 Masson 模型的应用

由 Masson 模型归纳出求  $a_{MO}$  方法如下:

- (1) 由化学分析确定  $X_{SiO_2}$ ;
- (2) 由  $MO-SiO_2$  系测定某一  $X_{SiO_2}$  下的  $a_{MO}$ , 代入式 2-5-15 计算得  $K$ ;
- (3) 利用已求出的  $K$  确定任一  $X_{SiO_2}$  下的  $a_{MO}$ 。

例 2-5-1 1600℃, 文献中测得:

CaO—SiO <sub>2</sub>	$K = 0.0016$
MgO—SiO <sub>2</sub>	$K = 0.010$
MnO—SiO <sub>2</sub>	$K = 0.25$
FeO—SiO <sub>2</sub>	$K = 1.0$

可以看出  $K$  的变化规律: 随着  $M^{2+}$  半径的减小,  $K$  值增大。

### 5.1.4 Masson 模型的不足之处

- (1) Masson 模型视熔渣体系为理想溶液, 与实际不符合;
- (2) 模型的结论难以应用到三元系;
- (3) 邹元熾 1982 年在 18 期《金属学报》上发表文章对 CaO—SiO<sub>2</sub> 系的  $K$  是否为常数提出了质疑, 其实验发现,  $\lg K$  与  $x_{SiO_2}$  成线性关系, 因此 Masson 模型的基本假设是否合理也就不难判断。

## 5.2 共存理论模型

### 5.2.1 理论依据

共存理论模型最初由前苏联的丘依柯教授提出, 后经张鉴修正, 成为一套完整的模型体系, 其主要理论基于:

- (1) 结晶化学的事实:

CaO、MgO、MnO、FeO 等在固态下具有 NaCl 状的面心立方晶格, 即它们在固态下呈离子状, 熔化后(物理过程)全部离解为离子:  $MO \rightarrow M^{2+} + O^{2-}$ 。

- (2) 熔渣导电的差异: 不同熔渣的电导如下。

表 2-5-1 几个熔渣体系的电导

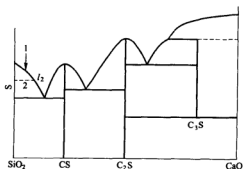
项 目	电导/ $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
熔 盐	2~7
熔 渣	0.1~0.9

续表 2-5-1

项 目	电导/ $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
高 FeO—MnO 渣	16
$\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ (3%)	0.0007(2000K)
$\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ (8%)	0.004(2000K)

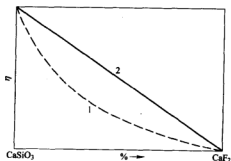
(3)  $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 、 $\text{MgO}-\text{SiO}_2$ 、 $\text{MnO}-\text{SiO}_2$ 、 $\text{FeO}-\text{SiO}_2$  等渣系靠近  $\text{SiO}_2$  一边熔化时出现两相,其中一相成分与纯  $\text{SiO}_2$  相近,说明  $\text{SiO}_2$  可单独存在于熔渣中。

例 2-5-2  $\text{CaO}-\text{SiO}_2$  相图,如图 2-5-1 所示。成分 1 的点( $l_1$ )冷却至 2 时,出现纯固相  $\text{SiO}_2$  与  $l_2$  共存。

图 2-5-1  $\text{CaO}-\text{SiO}_2$  相图

(4) 各种渣系的相图表明有分子存在的事实,如  $\text{CaO}-\text{SiO}_2$  相图中可以看出,固态下有  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  及  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  存在,则其在液态下亦存在。

(5) 否定离子理论中提出的熔渣中有  $\text{SiO}_3^{2-}$  及  $\text{Si}_3\text{O}_8^{4-}$  复杂离子存在(T. BaaK 实验),对  $\text{CaSiO}_3-\text{CaF}_2$  系,熔渣的黏度为  $\eta$ 。 $\eta$  与 ( $\% \text{CaF}_2$ ) 成曲线,如图 2-5-2 所示。

图 2-5-2  $\eta$  与 ( $\% \text{CaF}_2$ ) 曲线

BaaK 假定:溶液中存在  $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$  三聚物,得出:  $\eta = K X_{\text{CaF}_2}$  (线性关系 2)。

$$\text{其中} \quad X_{\text{CaF}_2} = \frac{\frac{(\% \text{CaF}_2)}{M_{\text{CaF}_2}}}{\frac{(\% \text{CaF}_2)}{M_{\text{CaF}_2}} + \frac{(\% \text{CaSiO}_3)}{3M_{\text{CaSiO}_3}}}$$

若按照共存理论的观点:

假定,  $\text{CaF}_2$  在液态下是以三质点组成的,而  $\text{CaSiO}_3$  并非为三聚物,所以

$$X_{\text{CaF}_2} = \frac{3 \times \frac{(\% \text{CaF}_2)}{M_{\text{CaF}_2}}}{3 \times \frac{(\% \text{CaF}_2)}{M_{\text{CaF}_2}} + \frac{(\% \text{CaSiO}_3)}{M_{\text{CaSiO}_3}}}$$

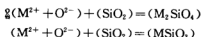
其结论与 BaaK 实验相同,但是 BaaK 假定的三聚物  $(\text{CaSiO}_3)_3$  或  $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$  是没有根据的,而假定  $\text{CaF}_2$  是 3 个质点已经是公认的事实。

### 5.2.2 共存理论模型及应用

#### 共存理论模型

(1) 熔渣由简单离子 ( $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{O}^{2-}$ 、 $\text{S}^{2-}$ 、 $\text{F}^-$  等) 和酸性氧化物分子,如  $\text{SiO}_2$  等及硅酸盐、磷酸盐、铝酸盐等复杂分子组成。

(2) 简单离子与分子间处于动态平衡,如硅酸盐:



而碱性氧化物全部电离  $\text{MO} = \text{M}^{2+} + \text{O}^{2-}$ 。

(3) 熔渣中组元的活度:

$$\begin{aligned} a_{\text{MO}} &= X_{\text{MO}} = X_{\text{M}^{2+}} + X_{\text{O}^{2-}} \\ a_{\text{SiO}_2} &= X_{\text{SiO}_2} \end{aligned}$$

(4) 熔渣内部各组元之间服从质量作用定律。

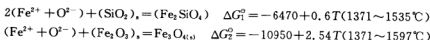
例 2-5-3 求  $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  中各组元的活度。

由  $\text{FeO}-\text{SiO}_2$  及  $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$  两个二元系相图可知,可生成稳定的复杂化合物,分别是:  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  (或  $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ ) 及  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。由共存理论,熔渣组成如下:

离子:  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{O}^{2-}$ ;

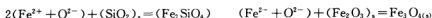
分子:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ 。

由化学平衡原理,得:





设  $n_{\text{FeO}}^0$ ,  $n_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^0$ ,  $n_{\text{SiO}_2}^0$  分别为该三元系混合前的摩尔量, 则:



混合前	$n_{\text{FeO}}^0$	$n_{\text{SiO}_2}^0$	$n_{\text{FeO}}^0$	$n_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^0$	
平衡时	A	B	C	A'	B' C'

注:  $A = n_{\text{FeO}}^0 - 2n_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4} - n_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ ,  $B = n_{\text{SiO}_2}^0 - n_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}$ ,  $C = n_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}$ ;

$A' = n_{\text{FeO}}^0 - 2n_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4} - n_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ ,  $B' = n_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^0 - n_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ ,  $C' = n_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ 。

平衡时, 体系总质点数为

$$\begin{aligned} \sum n_i &= 2n_{\text{FeO}} + n_{\text{SiO}_2} + n_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4} + n_{\text{Fe}_3\text{O}_4} + n_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \\ &= 2(n_{\text{FeO}}^0 - 2n_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4} - n_{\text{Fe}_3\text{O}_4}) + (n_{\text{SiO}_2}^0 - n_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}) + \\ &\quad n_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4} + (n_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^0 - n_{\text{Fe}_3\text{O}_4}) + n_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \\ &= 2n_{\text{FeO}}^0 + n_{\text{SiO}_2}^0 + n_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^0 - 4n_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4} - 2n_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \end{aligned} \quad (2-5-16)$$

因为

$$\left\{ \begin{aligned} a_{\text{FeO}} &= X_{\text{FeO}} = \frac{2n_{\text{FeO}}^0}{\sum n_i} = \frac{2(n_{\text{FeO}}^0 - 2n_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4} - n_{\text{Fe}_3\text{O}_4})}{\sum n_i} \\ a_{\text{SiO}_2} &= X_{\text{SiO}_2} = \frac{n_{\text{SiO}_2}^0}{\sum n_i} = \frac{n_{\text{SiO}_2}^0 - n_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}}{\sum n_i} \\ a_{\text{Fe}_2\text{O}_3} &= X_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{n_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^0}{\sum n_i} = \frac{n_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^0 - n_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}{\sum n_i} \\ a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} &= X_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = \frac{n_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}{\sum n_i} \\ a_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4} &= X_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4} = \frac{n_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}}{\sum n_i} \end{aligned} \right. \quad (2-5-17)$$

$$\begin{aligned} K_1 &= \frac{X_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}}{X_{\text{SiO}_2} X_{\text{FeO}}^2} = \frac{\frac{n_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}}{\sum n_i}}{\frac{n_{\text{SiO}_2}^0 - n_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}}{\sum n_i} \left[ \frac{2(n_{\text{FeO}}^0 - 2n_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4} - n_{\text{Fe}_3\text{O}_4})}{\sum n_i} \right]^2} \\ &= \frac{n_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4} (\sum n_i)^2}{(n_{\text{SiO}_2}^0 - n_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}) [2(n_{\text{FeO}}^0 - 2n_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4} - n_{\text{Fe}_3\text{O}_4})]^2} \\ &= \frac{n_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4} (2n_{\text{FeO}}^0 + n_{\text{SiO}_2}^0 + n_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^0 - 4n_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4} - 2n_{\text{Fe}_3\text{O}_4})^2}{(n_{\text{SiO}_2}^0 - n_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}) [2(n_{\text{FeO}}^0 - 2n_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4} - n_{\text{Fe}_3\text{O}_4})]^2} \end{aligned} \quad (2-5-18)$$

$$\begin{aligned} K_2 &= \frac{X_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}{X_{\text{FeO}} X_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} = \frac{\frac{n_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}{\sum n_i}}{\frac{2(n_{\text{FeO}}^0 - 2n_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4} - n_{\text{Fe}_3\text{O}_4})}{\sum n_i} \cdot \frac{(n_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^0 - n_{\text{Fe}_3\text{O}_4})}{\sum n_i}} \\ &= \frac{n_{\text{Fe}_3\text{O}_4} (2n_{\text{FeO}}^0 + n_{\text{SiO}_2}^0 + n_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^0 - 4n_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4} - 2n_{\text{Fe}_3\text{O}_4})}{2(n_{\text{FeO}}^0 - 2n_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4} - n_{\text{Fe}_3\text{O}_4}) \cdot (n_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^0 - n_{\text{Fe}_3\text{O}_4})} \end{aligned} \quad (2-5-19)$$

其中的  $K_1, K_2$  可由  $\Delta G_i^\ominus = a_i + b_i T$  求出:

$n_{\text{FeO}}^\ominus, n_{\text{SiO}_2}^\ominus, n_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^\ominus$  由已知条件给出, 联立求解式 2-5-18、式 2-5-19 可得  $n_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}^\ominus, n_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^\ominus$ 。代入式 2-5-17 可求出  $a_{\text{FeO}}, a_{\text{SiO}_2}, a_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ 。

练习: 由  $\text{CaO}-\text{SiO}_2$  相图已知, 该二元系在溶液中存在  $\text{CaSiO}_3$  及  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  两种稳定化合物, 且:



求  $1600^\circ\text{C}$  下,  $a_{\text{CaO}}, a_{\text{SiO}_2}$ 。要求:

(1) 用 Masson 模型 ( $K=0.0016$ )。

(2) 用共存理论。

试用二模型算出的结果作一对比。

## 第六章 熔渣的热力学模型(Ⅱ)

### ——统计热力学模型

用统计热力学的方法计算离子之间的作用能(用混合热表示,  $\Delta_{\text{mix}} H_i$ )和离子分布的组态(用分布几率表示,  $\Delta_{\text{mix}} S_i$ ), 再利用  $\Delta_{\text{mix}} G_i = \Delta_{\text{mix}} H_i - T\Delta_{\text{mix}} S = RT \ln a_i$  计算组分  $i$  的活度。

#### 6.1 Flood 模型

##### 6.1.1 发展背景

1938 年, Herasymenko 发表文章, 在“熔渣完全由离子组成”的假设下, 用统计力学的方法, 得出:

$$\begin{cases} X_{i^+} = \frac{n_{i^+}}{\sum n_{i^+} + \sum n_{j^-}} \\ X_{j^-} = \frac{n_{j^-}}{\sum n_{i^+} + \sum n_{j^-}} \end{cases}$$

$$a_{i^+ j^-} = X_{i^+} \cdot X_{j^-}$$

这是基于以下 2 个基本假设:

(1) 全部离子处于完全随机分布状态, 离子和同号离子相邻的几率与异号离子相邻的几率相同;

(2) 不考虑离子电荷。

到 1946 年, 苏联学者 Темкин 进一步完善, 对 Herasymenko 的模型进行了修正, 提出如下假设:

(1) 熔渣完全由正负离子构成;

(2) 熔渣的结构同晶体相同;

(3) 离子最近邻者仅是异号离子, 所有同号离子不管其电荷的数量是否相同, 与周围的异号离子的静电作用力是相等的。

由统计力学得出如下结论:

$$X_{i^+} = \frac{n_{i^+}}{\sum n_{i^+}}$$

$$X_{j^-} = \frac{n_{j^-}}{\sum n_{j^-}}$$

$$a_{MO} = X_{O^{2-}} \cdot X_{M^{2+}}$$

从以上二模型可以看出:

(1) Herasymenko 模型中, 由于正负离子电荷的相互作用(吸引或排斥), 其分布的几率应该是不相等的;

(2) Темкин 模型虽然考虑了离子带电的正负, 但没有考虑带电数量, 认为所有离子间静电作用力是相等的, 这显然是不合理的。

1952 年, Flood 在上述模型的基础上, 修正了他们的不足, 提出了在假设条件上较为合理的 Flood 模型。

### 6.1.2 基本假设

(1) 熔渣完全由正负离子组成;

(2) 离子最近邻者是异号离子; 离子互换时, 一个  $\nu$  价的离子可以取代  $\nu$  个 1 价的离子, 留下  $\nu-1$  个空位; 统计处理时, 必须同时考虑这些空位产生的影响;

(3) 离子的混合过程是理想的。

### 6.1.3 数学模型

以  $Na_2O-MnO$  混合为例。

(1) 分别计算各离子混合前后的排列方式数(计算时注意到: 1 个 2 价  $Mn^{2+}$  可取代两个 1 价  $Na^+$ 。混合时, 1 个  $Mn^{2+}$  附带一个空位数)。

混合前

$$\left\{ \begin{array}{l} \omega_{Na^+} = 1 \\ \omega_{Mn^{2+}} = \frac{(N_{Mn^{2+}} + N_{C^0})!}{(N_{Mn^{2+}})!(N_{C^0})!} = \frac{(2N_{Mn^{2+}})!}{(N_{Mn^{2+}})!(N_{Mn^{2+}})!} \\ \omega_{O^{2-}} = 1 \end{array} \right. \quad (2-6-1)$$

混合后

$$\begin{aligned} \omega_+ &= \frac{(N_{Mn^{2+}} + N_{C^0} + N_{Na^+})!}{(N_{Mn^{2+}})!(N_{C^0})!(N_{Na^+})!} \\ &= \frac{(2N_{Mn^{2+}} + N_{Na^+})!}{(N_{Mn^{2+}})!(N_{Mn^{2+}})!(N_{Na^+})!} \end{aligned} \quad (2-6-2)$$

(2) 求混合熵。

$$\begin{aligned} \Delta_{mix} S_+ &= k \ln \frac{\omega_+}{\omega_{Na^+} \omega_{Mn^{2+}}} = k \ln \frac{(2N_{Mn^{2+}} + N_{Na^+})!}{(2N_{Mn^{2+}})!(N_{Na^+})!} \\ &= k[(2N_{Mn^{2+}} + N_{Na^+}) \ln(2N_{Mn^{2+}} + N_{Na^+}) - (2N_{Mn^{2+}} + N_{Na^+}) - \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& 2N_{\text{Mn}^{2+}} \ln 2N_{\text{Mn}^{2+}} + 2N_{\text{Mn}^{2+}} - N_{\text{Na}^+} \ln N_{\text{Na}^+} + N_{\text{Na}^+} ] \\
& = -k \left[ 2N_{\text{Mn}^{2+}} \ln \frac{2N_{\text{Mn}^{2+}}}{2N_{\text{Mn}^{2+}} + N_{\text{Na}^+}} + N_{\text{Na}^+} \ln \frac{N_{\text{Na}^+}}{2N_{\text{Mn}^{2+}} + N_{\text{Na}^+}} \right] \\
& = -R \left[ 2n_{\text{Mn}^{2+}} \ln \frac{2n_{\text{Mn}^{2+}}}{2n_{\text{Mn}^{2+}} + n_{\text{Na}^+}} + n_{\text{Na}^+} \ln \frac{n_{\text{Na}^+}}{2n_{\text{Mn}^{2+}} + n_{\text{Na}^+}} \right] \quad (KN_A = R) \quad (2-6-3) \\
& \Delta_{\text{mix}} S_- = k \ln l = 0
\end{aligned}$$

(3) 求  $\Delta_{\text{mix}} G$ 。

由假设条件(3),  $\Delta_{\text{mix}} H = 0$ 。

所以  $\Delta_{\text{mix}} G_+ = -T \Delta_{\text{mix}} S_+$

$$\begin{aligned}
& = RT \left[ 2n_{\text{Mn}^{2+}} \ln \frac{2n_{\text{Mn}^{2+}}}{2n_{\text{Mn}^{2+}} + n_{\text{Na}^+}} + n_{\text{Na}^+} \ln \frac{n_{\text{Na}^+}}{2n_{\text{Mn}^{2+}} + n_{\text{Na}^+}} \right] \\
& = RT [2n_{\text{Mn}^{2+}} \ln X_{\text{Mn}^{2+}} + n_{\text{Na}^+} \ln X_{\text{Na}^+}] \quad (2-6-4)
\end{aligned}$$

$$\Delta_{\text{mix}} G_- = 0$$

$$\begin{aligned}
\Delta_{\text{mix}} G & = \Delta_{\text{mix}} G_+ + \Delta_{\text{mix}} G_- \\
& = RT [2n_{\text{Mn}^{2+}} \ln X_{\text{Mn}^{2+}} + n_{\text{Na}^+} \ln X_{\text{Na}^+}] \quad (2-6-5)
\end{aligned}$$

一般情况下

$$\begin{cases} X_{i^+} = \frac{\nu n_{i^+}}{\sum \nu n_{i^+}} \\ X_{j^-} = \frac{\nu n_{j^-}}{\sum \nu n_{j^-}} \\ a_{ij} = X_{i^+} \cdot X_{j^-} \end{cases} \quad (2-6-6)$$

Flood 模型之不足: 对不含  $\text{SiO}_2$ , 而只由  $\text{FeO}$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$  等碱性氧化物组成的体系计算结果与实验有较好的符合, 而对含  $\text{SiO}_2$  的渣系, 计算误差较大。

## 6.2 柯热乌罗夫(Кожеуров)规则离子溶液模型

### 6.2.1 基本假设

(1) 熔渣是由简单的阳离子及其周围的公共的  $\text{O}^{2-}$  组成;  $\text{O}^{2-}$  致密地填满各位置, 阳离子无序地分布在  $\text{O}^{2-}$  之间(这是由于  $\text{O}^{2-}$  的半径为 1.4, 而多数阳离子半径皆小于 1);

(2) 混合时有热效应发生;

(3) 混合焓与完全离子溶液(Темкин)相同。

## 6.2.2 二元氧化物渣系的数学模型

以  $\text{FeO-SiO}_2$  为例。

用 1, 2 分别表示  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Si}^{4+}$  离子; 3 表示  $\text{O}^{2-}$ 。1-3 表示  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{O}^{2-}$  组成的离子对, 2-3 表示  $\text{Si}^{4+}$  和  $\text{O}^{2-}$  组成的离子对。

$\epsilon_{11}$ ——离子 1 与离子 3 的结合能, 例  $\text{Fe-O-Fe}$ ;

$\epsilon_{22}$ ——离子 2 与离子 3 的结合能, 例  $\text{Si-O-Si}$ ;

注: 包围 1-3 (或 2-3) 的近邻的离子为同类的 1 (或 2)。

$\epsilon_{12}$  (或  $\epsilon_{21}$ )——包围 1-3 (或 2-3) 的近邻离子为异类的 2 (或 1);

$Z$ ——正离子晶格的配位数。

则 1-3 和 2-3 混合物中, 正离子 1, 2 的平均结合能

$$\begin{aligned}\epsilon_1 &= \frac{ZX_1\epsilon_{11} + ZX_2\epsilon_{12}}{Z} \\ &= X_1\epsilon_{11} + X_2\epsilon_{12} \\ \epsilon_2 &= \frac{ZX_1\epsilon_{21} + ZX_2\epsilon_{22}}{Z} \\ &= X_1\epsilon_{21} + X_2\epsilon_{22}\end{aligned}$$

其中,  $X_1 = \frac{n_1^+}{\sum n_i^+}$ ,  $X_2 = \frac{n_2^+}{\sum n_i^+}$ ,  $X_3 = \frac{n_3^-}{\sum n_i^-}$ 。

1mol 混合物的结合能

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{mix}}U_m &= N_A(x_1\epsilon_1 + x_2\epsilon_2) = N_A[x_1(x_1\epsilon_{11} + x_2\epsilon_{12}) + x_2(x_1\epsilon_{21} + x_2\epsilon_{22})] \\ &= N_A(x_1^2\epsilon_{11} + x_1x_2\epsilon_{12} + x_2x_1\epsilon_{21} + x_2^2\epsilon_{22}) \\ &= N_A[x_1(1-x_2)\epsilon_{11} + x_1x_2\epsilon_{12} + x_2x_1\epsilon_{21} + \\ &\quad x_2(1-x_1)\epsilon_{22}] \\ &= N_A[x_1\epsilon_{11} + x_2\epsilon_{22} + x_1x_2(\epsilon_{12} + \epsilon_{21} - \epsilon_{11} - \epsilon_{22})]\end{aligned}\tag{2-6-7}$$

$$\text{令} \quad U_1 = N_A\epsilon_{11} \quad (1\text{mol 纯 1-3 结合能})$$

$$U_2 = N_A\epsilon_{22} \quad (1\text{mol 纯 2-3 结合能})$$

$$Q_{12}' = N_A(\epsilon_{12} + \epsilon_{21} - \epsilon_{11} - \epsilon_{22}) \quad (\text{混合能})$$

$$\text{所以} \quad \Delta_{\text{mix}}U_m = x_1U_1 + x_2U_2 + x_1x_2Q_{12}'$$

$$\text{又混合熵} \quad \Delta_{\text{mix}}S_m = x_1S_1 + x_2S_2 + k\ln\omega$$

$$\text{而} \quad \omega = \frac{[N_A(x_1 + x_2)]!}{(N_Ax_1)!(N_Ax_2)!} = \frac{N_A!}{(N_Ax_1)!(N_Ax_2)!}$$

由 stirling 公式

$$k \ln \omega = -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$$

$$\text{所以} \quad \Delta_{\text{mix}} S_m = x_1 S_1 + x_2 S_2 - R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad (2-6-8)$$

$$\text{而} \quad \Delta_{\text{mix}} H_m = \Delta_{\text{mix}} U_m$$

$$\begin{aligned} \text{故} \quad \Delta_{\text{mix}} G_m &= \Delta_{\text{mix}} U_m - T \Delta_{\text{mix}} S_m \\ &= x_1 U_1 + x_2 U_2 + x_1 x_2 Q_{12}' - x_1 TS_1 - x_2 TS_2 + \\ &\quad RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \end{aligned}$$

$$\text{令} \quad G_1^0 = U_1 - TS_1, G_2^0 = U_2 - TS_2$$

$$\text{所以} \quad \Delta_{\text{mix}} G_m = x_1 G_1^0 + x_2 G_2^0 + RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) + x_1 x_2 Q_{12}' \quad (2-6-9)$$

——二元系熔渣混合过程方程

### 6.2.3 多元系熔渣数学模型

设有  $l$  个组元(实际是正离子组元), 则正离子组元的平均结合能

$$\epsilon_i = \sum_{n=1}^l x_n \epsilon_{in}$$

1mol 正离子的总结合能

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{mix}} U_m &= N_A \sum_{i=1}^l x_i \epsilon_i = N_A \sum_{i=1}^l x_i \left( \sum_{n=1}^l x_n \epsilon_{in} \right) \\ &= N_A \left[ \sum_{i=1}^l x_i \epsilon_{ii} + \sum_{i=1}^{l-1} \sum_{n=i+1}^l x_i \epsilon_{in} (\epsilon_{in} + \epsilon_{ni} - \epsilon_{ii} - \epsilon_{nn}) \right] \end{aligned} \quad (2-6-10)$$

$$\Delta_{\text{mix}} S_m = \sum_{i=1}^l x_i S_i - R \sum_{i=1}^l x_i \ln x_i \quad (2-6-11)$$

$$\text{所以} \quad \Delta_{\text{mix}} G_m = \sum_{i=1}^l x_i G_i^0 + RT \sum_{i=1}^l x_i \ln x_i + \sum_{i=1}^{l-1} \sum_{n=i+1}^l x_i x_n Q_{in}' \quad (2-6-12)$$

——多元系熔渣混合过程方程

### 6.2.4 多元系规则溶液模型

设熔渣中组元  $i$  的摩尔数为  $n_i$ , 正离子数为  $v_i$  (例如  $P_2O_5$ ,  $v_P = 2$ )。则:

$$x_i = \frac{v_i n_i}{\sum_{i=1}^l v_i n_i}$$

式 2-6-12 两边乘以  $\sum_{i=1}^l v_i n_i$  (正离子总摩尔数)  $(\sum_{i=1}^l v_i n_i) \Delta_{\text{mix}} G_m = G$

$$G = \Delta_{\text{mix}} G_m \sum_{i=1}^l v_i n_i$$

$$= \sum_{i=1}^I v_i n_i G_i^\ominus + RT \sum_{i=1}^I v_i n_i \ln x_i + \frac{\sum_{i=1}^{I-1} \sum_{m=i+1}^I v_i n_i v_m n_m Q'_{im}}{\sum_{i=1}^I v_i n_i} \quad (2-6-13)$$

式 2-6-13 两边对  $n_i$  求偏微商, 令

$$P = \frac{\sum_{i=1}^{I-1} \sum_{m=i+1}^I v_i n_i v_m n_m Q'_{im}}{\sum_{i=1}^I v_i n_i}$$

展开即为:

$$P = \frac{1}{\sum_{i=1}^I v_i n_i} \left[ \sum_{m=1+1}^I v_1 n_1 v_m n_m Q'_{1m} + \cdots + \sum_{m=(j-1)+1}^I v_{j-1} n_{j-1} v_m n_m Q'_{(j-1)m} + \right. \quad (2-6-14)$$

$$\left. \sum_{m=j+1}^I v_j n_j v_m n_m Q'_{jm} + \cdots \right]$$

$$\frac{\partial P}{\partial n_j} = \frac{v_j}{\sum_{i=1}^I v_i n_i} [v_1 n_1 Q'_{1j} + \cdots + v_{j-1} n_{j-1} Q'_{(j-1)j} + \sum_{m=j+1}^I v_m n_m Q'_{jm} + 0 + \cdots] -$$

$$\frac{v_j \sum_{i=1}^{I-1} \sum_{m=i+1}^I v_i n_i v_m n_m Q'_{im}}{(\sum_{i=1}^I v_i n_i)^2}$$

$$= \frac{v_j}{\sum_{i=1}^I v_i n_i} \cdot \sum_{i=1}^{j-1} v_i n_i Q'_{ij} + \frac{v_j}{\sum_{i=1}^I v_i n_i} \cdot \sum_{m=j+1}^I v_m n_m Q'_{jm} -$$

$$\frac{v_j \sum_{i=1}^{I-1} \sum_{m=i+1}^I v_i n_i v_m n_m Q'_{im}}{(\sum_{i=1}^I v_i n_i)^2}$$

$$= v_j \sum_{i=1}^{j-1} x_i Q'_{ij} + v_j \sum_{m=j+1}^I x_m Q'_{jm} - v_j \sum_{i=1}^{I-1} \sum_{m=i+1}^I x_i x_m Q'_{im} \quad (2-6-15)$$

$$G_{j,m} = \frac{\partial G}{\partial n_j} = v_j [G_j^\ominus + RT \ln x_j + \sum_{i=1}^{I-1} x_i Q'_{ij} + \sum_{i=j+1}^I x_i Q'_{ji} - \sum_{i=1}^{I-1} \sum_{m=i+1}^I x_i x_m Q'_{im}] \quad (2-6-16)$$

同  $G_{j,m} = v_j [G_j^\ominus + RT \ln x_j + RT \ln \gamma_j]$  比较得:

$$RT \ln \gamma_j = \sum_{i=1}^{I-1} x_i Q'_{ij} + \sum_{i=j+1}^I x_i Q'_{ji} - \sum_{i=1}^{I-1} \sum_{m=i+1}^I x_i x_m Q'_{im} \quad (2-6-17)$$

——多元系规则离子溶液模型



### 6.3 Lumsden 规则分子溶液模型

#### 6.3.1 基本假设

- (1)、(2)、(3)同柯热乌罗夫(Кожеуров)模型;
- (4)正离子混合熵等于理想溶液混合熵(规则溶液性质)。

#### 6.3.2 多元系的规则分子溶液模型

Lumsden 根据以上假设,由统计的方法得到多元渣系的模型:

$$RT \ln \gamma_i = \sum_j a'_{ij} x_j^2 + \sum_j \sum_k (a'_{ij} + a'_{ik} - a'_{jk}) x_j x_k$$

模型的几点说明:

(1)  $a'_{ij}$  是假定熔渣为规则溶液时,推导的由混合焓定义的参数。表示由 1mol 组元  $i$  和  $j$  形成溶液时体系内能变化,或  $i^+ - O^{2-} - j^+$  之间相互作用能;

(2)  $x_i$  表示组元  $i$  的正离子分数;

(3) Lumsden 关系式与 Darken 二次型在形式上是相同的。

例:三元系中 Darken 二次型

$$\ln \gamma_1 = a_{12} x_2^2 + a_{13} x_3^2 + (a_{12} + a_{13} - a_{23}) x_2 x_3$$

$$\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = -2a_{12} x_2 + (a_{23} - a_{12} - a_{13}) x_3 + a_{12} x_2^2 + a_{13} x_3^2 + (a_{12} + a_{13} - a_{23}) x_2 x_3$$

$$\ln \frac{\gamma_3}{\gamma_2} = -2a_{13} x_3 + (a_{23} - a_{12} - a_{13}) x_2 + a_{12} x_2^2 + a_{13} x_3^2 + (a_{12} + a_{13} - a_{23}) x_2 x_3$$

可以看出,这与 Lumsden 关系式在形式上是一致的。

#### 6.3.3 $a'_{ij}$ 的求法

##### 6.3.3.1 万谷法

万谷志郎提出的  $a'_{ij}$  的计算方法是:

假设:

- (1)由简单氧化物分子生成复杂氧化物时生成热与混合热近似相等;
- (2)氧化物熔化热与固态复杂氧化物的生成热相比要小得多;
- (3)复杂氧化物的生成热与温度关系不大。

即  $\Delta_{\text{mix}} H_m = a'_{ij} x_i x_j \approx \Delta H_{f,298}^\circ$

例 2-6-1 求  $\text{CaO}-\text{SiO}_2$  的  $a'_{\text{Ca-Si}}$ 。

由  $\text{CaO} + \text{SiO}_2 = \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \quad \Delta H_f^\circ = 89.1 \text{ kJ/mol}$

若  $\text{CaO} = \text{SiO}_2 = 0.5 \text{ mol}$

$$x_{\text{Ca}^{2+}} = x_{\text{CaO}} = \frac{0.5}{0.5 + 0.5} = 0.5 \quad x_{\text{Si}^{4+}} = \frac{0.5}{0.5 + 0.5} = 0.5$$

$$\Delta H_f^\circ = a'_{\text{Ca-Si}} x_{\text{CaO}} x_{\text{SiO}_2}$$

$$89.1 = a'_{\text{Ca-Si}} \times 0.5 \times 0.5$$

$$a'_{\text{Ca-Si}} = \frac{89.1}{0.5 \times 0.5} = 356.4 (\text{kJ})$$

而实际测量的结果是:  $a'_{\text{Ca-Si}} = 272 (\text{kJ})$ , 差别还是较大的。

万谷从实验中发现:  $\Delta H_{f,298}^\circ \leq 41.8 \text{ kJ}$ ,  $\Delta H_{f,298}^\circ = a'_{ij} x_i x_j (= \Delta_{\text{mix}} H_m)$

$$\Delta H_{f,298}^\circ > 41.8 \text{ kJ}, \quad \Delta H_{f,298}^\circ \approx a'_{ij} x_i x_j (\approx \Delta_{\text{mix}} H_m)$$

### 6.3.3.2 由平衡法求 $a'_{ij}$

(1) 求  $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$  二元系中  $a'_{12}$  值(用 1, 2 分别代表  $\text{FeO}, \text{Fe}_2\text{O}_3$ )。



$$\text{平衡时} \quad K = \left( \frac{a_{\text{FeO}}}{a_{\text{FeO}_{1.5}}} \right) p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{4}} = \left( \frac{x_{\text{FeO}}}{x_{\text{FeO}_{1.5}}} \right) p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{4}} \left( \frac{\gamma_{\text{FeO}}}{\gamma_{\text{FeO}_{1.5}}} \right)$$

两边取对数

$$\ln K = \ln K' + \ln \frac{\gamma_{\text{FeO}}}{\gamma_{\text{FeO}_{1.5}}} \quad (2-6-19)$$

由

$$RT \ln \gamma_{\text{FeO}} = a'_{12} (1 - x_{\text{FeO}})^2$$

$$RT \ln \gamma_{\text{FeO}_{1.5}} = a'_{12} x_{\text{FeO}}^2$$

得

$$\ln \frac{\gamma_{\text{FeO}}}{\gamma_{\text{FeO}_{1.5}}} = \frac{a'_{12}}{RT} (1 - 2x_{\text{FeO}}) \quad (2-6-20)$$

$$\ln K' = \ln K - \frac{a'_{12}}{RT} (1 - 2x_{\text{FeO}}) \quad (2-6-21)$$

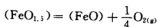
式中  $T$  一定时, 可以看出,  $\ln K'$  与  $(1 - 2x_{\text{FeO}})$  具有线性关系。

$x_{\text{FeO}_{1.5}} > 0.5$  时, Darken 和 Gurry 研究结果是,  $a'_{12} = -18643 \text{ J}$ 。

(2) 求  $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  三元系  $a'_{1j}, a'_{2j}$  (用 1, 2 分别代表  $\text{FeO}, \text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 3 表示  $\text{SiO}_2$ )。

第一步:

在三元系中, 同样有



$$RT \ln K = RT \ln \frac{x_{\text{FeO}}}{x_{\text{FeO}_{1.5}}} + 0.25 RT \ln p_{\text{O}_2} + RT \ln \frac{\gamma_{\text{FeO}}}{\gamma_{\text{FeO}_{1.5}}} \quad (2-6-22)$$

由规则溶液模型

$$RT \ln \gamma_{\text{FeO}} = a'_{12} x_{\text{FeO}_{1.5}}^2 + a'_{13} x_{\text{SiO}_2}^2 + (a'_{12} + a'_{13} - a'_{23}) x_{\text{FeO}_{1.5}} x_{\text{SiO}_2}$$

$$RT \ln \gamma_{\text{FeO}_{1.5}} = a'_{21} x_{\text{FeO}}^2 + a'_{23} x_{\text{SiO}_2}^2 + (a'_{21} + a'_{23} - a'_{13}) x_{\text{FeO}} x_{\text{SiO}_2}$$

二式相减,并整理

$$RT \ln \frac{\gamma_{\text{FeO}}}{\gamma_{\text{FeO}_{1.5}}} = a'_{12} (x_{\text{FeO}_{1.5}} - x_{\text{FeO}}) + (a'_{13} - a'_{23}) x_{\text{SiO}_2} \quad (2-6-23)$$

代入等温方程式 2-6-22 中,整理得:

$$\begin{aligned} (a'_{23} - a'_{13}) x_{\text{SiO}_2} &= a'_{12} (x_{\text{FeO}} - x_{\text{FeO}_{1.5}}) + RT \ln \frac{x_{\text{FeO}}}{x_{\text{FeO}_{1.5}}} + \\ &0.25RT \ln p_{\text{O}_2} - RT \ln K \end{aligned} \quad (2-6-24)$$

将  $\Delta G^\ominus = -RT \ln K = 126695 - 53.1T$  及  $a'_{12} = -18643$  代入式 2-6-24,且令

$$y = a'_{12} (x_{\text{FeO}} - x_{\text{FeO}_{1.5}}) + RT \ln \frac{x_{\text{FeO}}}{x_{\text{FeO}_{1.5}}} + 0.25RT \ln p_{\text{O}_2} + 126695 - 53.1T$$

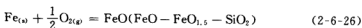
$$\text{所以} \quad y = (a'_{23} - a'_{13}) x_{\text{SiO}_2} \quad (2-6-25)$$

在等温下,作  $y \sim x_{\text{SiO}_2}$  图,由该图的斜率得:

$$(a'_{23} - a'_{13}) = 74404J$$

第二步:求  $a'_{13}$

在三元系  $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  与金属铁( $\gamma, \delta\text{-Fe}$ )饱和条件下,



$$\Delta G^\ominus = -228064 + 44.85T$$

$$K = \frac{x_{\text{FeO}} \gamma_{\text{FeO}}}{p_{\text{O}_2}}$$

$$RT \ln K = RT \ln x_{\text{FeO}} + RT \ln \gamma_{\text{FeO}} - 0.5RT \ln p_{\text{O}_2} \quad (2-6-27)$$

$$\text{又} \quad RT \ln \gamma_{\text{FeO}} = a'_{12} x_{\text{FeO}_{1.5}}^2 + a'_{13} x_{\text{SiO}_2}^2 + (a'_{12} + a'_{13} - a'_{23}) x_{\text{FeO}_{1.5}} x_{\text{SiO}_2} \quad (2-6-28)$$

将式 2-6-28 代入式 2-6-27,得:

$$a'_{13} x_{\text{SiO}_2}^2 = -RT \ln x_{\text{FeO}} + 0.5RT \ln p_{\text{O}_2} + 18643 x_{\text{FeO}_{1.5}}^2 +$$

$$\begin{aligned}
 & 55761x_{\text{FeO}_{1.5}}x_{\text{SiO}_2} - \Delta G^\ominus \\
 \text{令} \quad & y = -RT \ln x_{\text{FeO}} + 0.5RT \ln p_{\text{O}_2} + 18643x_{\text{FeO}_{1.5}}^2 + \\
 & 55761x_{\text{FeO}_{1.5}}x_{\text{SiO}_2} - \Delta G^\ominus
 \end{aligned}$$

$$\text{则} \quad y = a'_{13}x_{\text{SiO}_2}^2$$

在等温下, 作  $y \sim x_{\text{SiO}_2}^2$  图, 得  $a'_{13} = -41800\text{J}$

$$\text{所以} \quad a'_{23} = 74404 + a'_{13} = 74404 - 41800 = 32604$$

用此法亦可求体系  $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CaO}$ , 亦可继续求四元系中的  $a'_i$ 。

## 第七章 多相多元系平衡计算

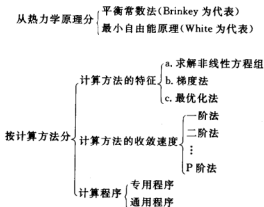
为什么要进行多相多元系的平衡计算?

在過去的热力学平衡计算中,判断一个反应能否发生,我们总是单独计算这一个反应的  $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$ ,实际上在做这项工作的同时,忽略了同一体系中的其他反应对这个反应的影响,也就对我们的判断正误产生了影响。最典型的例子是假如我们由热力学判断的这个反应是不能进行的,但有这个反应的一个耦合反应存在的情况下,这个反应是可以进行的(见本书 8.3.1),若我们不考虑耦合反应的存在,所判断的反应发生与否就是不确定的;若考虑耦合反应的存在,就必须同时计算两个以上的反应的自由能。

实际上在一个多元多相热力学体系中,反应与反应之间都存在着或多或少的“耦合”,又如炼钢过程中的氧化反应,好几个元素都在和氧反应,况且都是同时,单独计算一个氧化反应,其结果是值得怀疑的。

综上所述,单独研究发生在多元多相体系中的一个反应,实际上意义不大,应该同时研究这个体系中全部反应的平衡结果。这在过去计算机不是很发达时,计算是很困难的,目前这项工作已经变得很容易了,所以我们要改变观念。

多元多相体系的平衡研究,已经有大量的研究成果,归纳起来从以下方面分类:



### 7.1 几个基本问题

#### 7.1.1 独立反应数

(1) 必要条件:

在一个多元多相体系中,如果:

- 1) 体系中各独立反应间线性无关;
- 2) 描述每一独立反应的反应进程  $\epsilon_j$  可独立进行;
- 3) 由一组独立反应式可以描述整个体系的组成变化。

这是描述独立反应数的必要条件。

(2) 确定方法:

设一体系中存在  $C$  个组分,分别为  $A_1, A_2, \dots, A_C$ 。其中第  $j$  个化学反应可以表达成如下通式:

$$v_{j1}A_1 + v_{j2}A_2 + \dots + v_{jC}A_C = 0 \quad (2-7-1)$$

$v_{ji}$  代表  $i$  组分在第  $j$  个反应中的化学计量系数,规定  $i$  组分为反应物时为负,为生成物时为正,若存在  $s$  个反应,则

$$\begin{cases} v_{11}A_1 + v_{12}A_2 + \dots + v_{1C}A_C = 0 \\ v_{21}A_1 + v_{22}A_2 + \dots + v_{2C}A_C = 0 \\ \vdots \\ v_{s1}A_1 + v_{s2}A_2 + \dots + v_{sC}A_C = 0 \end{cases} \quad (2-7-2)$$

其系数矩阵为

$$\bar{A} = \begin{bmatrix} v_{11} & v_{12} & \dots & v_{1C} \\ v_{21} & v_{22} & \dots & v_{2C} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ v_{s1} & v_{s2} & \dots & v_{sC} \end{bmatrix} \quad (2-7-3)$$

求  $\bar{A}$  的秩,若为  $r$ ,即为该多元多相体系的独立反应数。

### 7.1.2 反应进度 $\epsilon_j$ (Extent of Reaction)

反应进度  $\epsilon_j$ , 早期由 T. de. Donder 引入, IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry, 国际纯粹和应用化学联合会) 推荐, 在反应热, 化学平衡, 反应速度中普遍采用。

对反应  $j$

$$\sum_{i=1}^C v_{ji} A_i = 0$$

定义

$$\epsilon_j \frac{dn_i - n_i^0}{v_{ji}} = \frac{\Delta n_i}{v_{ji}} \quad \text{或} \quad d\epsilon_j = \frac{dn_i}{v_{ji}} \quad (2-7-4)$$

即 
$$\epsilon_j = \frac{\Delta n_1}{\nu_{j1}} = \frac{\Delta n_2}{\nu_{j2}} = \dots = \frac{\Delta n_c}{\nu_{jc}}$$

或 
$$d\epsilon_j = \frac{dn_1}{\nu_{j1}} = \frac{dn_2}{\nu_{j2}} = \dots = \frac{dn_c}{\nu_{jc}}$$

为反应进度。

式中  $n_i$ —— $A_i$  的摩尔数；

$n_i^0$ —— $A_i$  的初始摩尔数。

## 7.2 化学平衡法

### 7.2.1 热力学原理

设体系中存在  $C$  个组分，①、②下平衡时，有  $r$  个独立化学反应

$$\sum_{i=1}^C \nu_{ji} A_i = 0 \quad (j=1, 2, \dots, r) \quad (2-7-5)$$

则 
$$\prod_{i=1}^C a_i^{\nu_{ji}} = \exp \left[ \frac{\sum_{i=1}^C \nu_{ji} G_i^0}{RT} \right] = K_j \quad (j=1, 2, \dots, r) \quad (2-7-6)$$

若体系有  $m$  元素，则存在  $m$  个物料平衡条件

$$\sum_{i=1}^C a_e n_i = b_e \quad (e=1, 2, \dots, m) \quad (2-7-7)$$

其中  $a_e$  为组元  $i$  中元素  $e$  的原子系数（例如：若组元  $i$  为  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ，Fe 元素的编号为 1，O 元素的编号为 2。则  $a_{11}=2, a_{12}=3$ ）； $b_e$  为体系中元素  $e$  的总物质的量。

联立求解方程式 2-7-6，式 2-7-7（共  $r+m$  个），可求出平衡时各组元的浓度。

解的存在性讨论：

由热力学原理

$$c-m=r$$

所以

$$c=r+m$$

对上述联立方程式， $n_i (i=1, 2, \dots, c)$  为  $c$  个变量，有  $c=r+m$  个独立方程； $a_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \cdot \gamma_i$

为组元  $i$  的活度，活度系数可以由其他方法确定； $\nu_{ji}, G_i^0, R, T, a_e, b_e$  皆为常数。

所以上式可求解。

**例 2-7-1** 对于  $\text{CO}, \text{H}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2, \text{CH}_4$  体系， $c=5, m=3 (\text{C}, \text{H}, \text{O})$

独立反应数  $r=c-m=2$ ，如下：



热力学模型

$$K_1 = a_{\text{CO}}^{-1} a_{\text{H}_2\text{O}}^{-1} a_{\text{CO}_2} a_{\text{H}_2}$$

$$K_2 = a_{\text{CH}_4}^{-1} a_{\text{H}_2\text{O}}^{-1} a_{\text{CO}} a_{\text{H}_2}^3$$

$$n_{\text{CO}} + n_{\text{CO}_2} = b_{\text{C}}$$

$$n_{\text{CO}} + 2n_{\text{CO}_2} + n_{\text{H}_2\text{O}} = b_{\text{O}}$$

$$2n_{\text{H}_2} + 2n_{\text{H}_2\text{O}} + 4n_{\text{CH}_4} = b_{\text{H}}$$

$$\text{若 } p_{\text{总}} = 1 \text{ atm, } a_{\text{CO}} = p_{\text{CO}} = \frac{n_{\text{CO}}}{\sum n_i}$$

$$\vdots$$

$$a_i = p_i = \frac{n_i}{\sum n_i} (i = \text{CO, H}_2, \text{H}_2\text{O, CO}_2, \text{CH}_4)$$

5 个未知数, 5 个方程, 可求解。

以上已经建立了求解多元多相体系化学反应的平衡浓度的热力学模型, 而模型怎么求出具体的解? 在数学上有以下几种方法。

### 7.2.2 Newton—Raphson 法

(1) 二阶非线性方程组

$$\begin{cases} f_1(x, y) = 0 \\ f_2(x, y) = 0 \end{cases} \quad (2-7-8)$$

设式 2-7-8 的一组初始近似解为  $x_0, y_0$ , 则有

$$\begin{cases} x = x_0 + \Delta x \\ y = y_0 + \Delta y \end{cases}$$

设  $f_1, f_2$  对  $x, y$  的二阶偏导数存在, 利用泰勒展开

$$\begin{cases} f_1(x, y) = f_1(x_0, y_0) + \frac{\partial f_1}{\partial x}(x - x_0) + \frac{\partial f_1}{\partial y}(y - y_0) = 0 \\ f_2(x, y) = f_2(x_0, y_0) + \frac{\partial f_2}{\partial x}(x - x_0) + \frac{\partial f_2}{\partial y}(y - y_0) = 0 \end{cases} \quad (2-7-9)$$

或

$$\begin{cases} \frac{\partial f_1(x_0, y_0)}{\partial x} \Delta x + \frac{\partial f_1(x_0, y_0)}{\partial y} \Delta y = -f_1(x_0, y_0) \\ \frac{\partial f_2(x_0, y_0)}{\partial x} \Delta x + \frac{\partial f_2(x_0, y_0)}{\partial y} \Delta y = -f_2(x_0, y_0) \end{cases} \quad (2-7-10)$$



方程组式 2-7-10 的系数矩阵为

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial f_1(x_0, y_0)}{\partial x} & \frac{\partial f_1(x_0, y_0)}{\partial y} \\ \frac{\partial f_2(x_0, y_0)}{\partial x} & \frac{\partial f_2(x_0, y_0)}{\partial y} \end{bmatrix}$$

若其非奇异,则可解出  $\Delta x, \Delta y$ , 于是

$$\begin{cases} x_1 = x_0 + \Delta x \\ y_1 = y_0 + \Delta y \end{cases}$$

再以  $x_1, y_1$  作为非线性方程组式 2-7-8 的一组近似解,并以  $x_1, y_1$  代替  $x_0, y_0$ 。重复上述过程,可得一系列近似解  $(x_n, y_n), n=1, 2, \dots$ 。若相邻两次近似解  $(x_n, y_n)$  与  $(x_{n+1}, y_{n+1})$  满足条件  $\max\{\delta_x, \delta_y\} < \epsilon_1$  或  $\max\{|f_1|, |f_2|\} < \epsilon_2$

$$\text{其中} \quad \delta_x = \begin{cases} |x_{n+1} - x_n| & |x_{n+1}| < C \\ \frac{|x_{n+1} - x_n|}{|x_{n+1}|} & |x_{n+1}| > C \end{cases}$$

$$\delta_y = \begin{cases} |y_{n+1} - y_n| & |y_{n+1}| < C \\ \frac{|y_{n+1} - y_n|}{|y_{n+1}|} & |y_{n+1}| > C \end{cases}$$

式中  $\epsilon_1$ ——允许误差;

$C$ ——控制常数,通常取 1;

$\epsilon_2$ ——接近于零的小数。

则  $x_{n+1}, y_{n+1}$  即为所求。

(2)  $n$  阶非线性方程

$$f(x) = 0$$

或

$$f(x) = \begin{pmatrix} f_1(x) \\ f_2(x) \\ \vdots \\ f_n(x) \end{pmatrix}, x = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix} \quad (2-7-11)$$

第  $k$  次迭代后

$$x_k = [x_1^{(k)}, x_2^{(k)}, \dots, x_n^{(k)}]^T \quad (k=0, 1, 2, \dots)$$

设  $x^*$  为方程组式 2-7-11 的解,  $x_0$  为近似解, 设  $f(x)$  在解的近邻二阶可微。用泰勒公式, 可得

$$f(x) = f(x_0) + Df(x_0)(x - x_0) \quad (2-7-12)$$

$$\text{或} \quad Df(x_0)(x - x_0) = -f(x_0) \quad (2-7-13)$$

若 Jacobi 矩阵

$$J = Df(x_0) = \begin{bmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} & \frac{\partial f_1}{\partial x_2} & \cdots & \frac{\partial f_1}{\partial x_n} \\ \frac{\partial f_2}{\partial x_1} & \frac{\partial f_2}{\partial x_2} & \cdots & \frac{\partial f_2}{\partial x_n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial f_n}{\partial x_1} & \frac{\partial f_n}{\partial x_2} & \cdots & \frac{\partial f_n}{\partial x_n} \end{bmatrix}_{x=x_0} \quad (2-7-14)$$

非奇异, 则可得惟一解

$$x_1 = x_0 - (Df(x_0))^{-1} f(x_0) \quad (2-7-15)$$

以  $x_1$  代替  $x_0$ , 得一系列近似解  $x_1, x_2, \dots, x_n$  及

$$x_{n+1} = x_n - (Df(x_n))^{-1} f(x_n) \quad (n=0, 1, 2, \dots) \quad (2-7-16)$$

用误差函数  $e_k$  判别该非线性方程的解

$$e_k = \|f\| = \sqrt{\sum f_i(x_k)^2} \quad (2-7-17)$$

$\| \cdot \|$  称为欧几里得范数, 当  $e_k \rightarrow 0$  时, 各  $f_i(x_k)$  也应趋于零。可以证明, 当初始近似值充分接近于解时,  $N-R$  迭代按平方收敛速度收敛:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\|x_{n+1} - x^*\|}{\|x_n - x^*\|} = k \quad (k \text{ 为常数}) \quad (2-7-18)$$

(3)  $N-R$  法的优缺点

优点: 具有良好的收敛性。

缺点: 每一次迭代都要计算 Jacobi 矩阵的逆阵, 运算速度较慢。

(4) 发展—Broyden 法(拟牛顿法)

1) 不用计算 Jacobi 矩阵的逆阵, 而是用一个常数矩阵修正  $J^{-1}$  的估算值;

2) 引用一个阻尼因子, 保证每一步都能得到更好的估计值。

练习: 求解 C—H—O 系平衡。可以用参考文献 Metallurgical Trans. (1983) 14B, p465 ~ 471 给出的计算机程序。

### 7.3 最小自由能法(White 法)

W. B. White 1958 年首次在 J. Chemical Physic, 28, 751 发表文章, 介绍此法。

## 7.3.1 热力学原理

体系在达到热力学平衡时,总的自由能最小。因此化学平衡问题可转化为有约束条件的最小化数学问题。

$$\begin{aligned} \min. G &= \sum_{i=1}^C n_i G_i \\ s. t. \quad \sum_{i=1}^C a_{ei} n_i &= h_e \quad (e=1, 2, \dots, m) \end{aligned} \quad (2-7-19)$$

此即最小自由能法的热力学模型,

式中  $C$ ——体系的总的组元素数;

$n_i$ ——组元  $i$  在平衡时的摩尔量;

$m$ ——体系中的全部元素数;

$a_{ei}$ ——元素  $e$  在组元  $i$  中的原子数;

$G_i$ ——组元  $i$  的摩尔自由能(J/mol),  $G_i = G_i^0 + RT \ln a_i$ 。其中活度的确定方法如下:

$$a_i = \begin{cases} p_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \cdot p_a & i \text{ 为气态} \\ \frac{n_i}{\sum n_i} \cdot \gamma_i & i \text{ 为液态} \\ 1 & i \text{ 为固态} \end{cases}$$

有约束条件的极值求法实际上是有约束的非线性规划(或非线性优化)问题,已有很多专用程序可供选用,此处只介绍一种方法。

## 7.3.2 Lagrange 待定乘子法

适用于有等式约束的非线性优化问题。

(1) 两个基本定理

定理 1(一阶必要条件)

$$\begin{aligned} \min f(x) \\ s. t. \quad h_j(x) = 0 \quad (j=1, 2, \dots, l) \end{aligned} \quad (2-7-20)$$

假设: 1)  $x$  是约束问题式 2-7-20 的局部最优解;

2)  $f, h_1, h_2, \dots, h_l: R^n \rightarrow R^1$  在  $x^*$  的某邻域内连续可微;

3)  $\nabla h_1(x^*), \nabla h_2(x^*), \dots, \nabla h_l(x^*)$  线性无关。

则存在实数  $\lambda_1^*, \lambda_2^*, \dots, \lambda_l^*$  使得

$$\nabla L(x^*, \lambda_1^*, \lambda_2^*, \dots, \lambda_l^*) = \nabla f(x^*) - \sum_{j=1}^l \lambda_j^* \nabla h_j(x^*) = 0 \quad (2-7-21)$$

称  $n+l$  元函数

$$L(x, \lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_l) = f(x) - \sum_{j=1}^l \lambda_j h_j(x) \quad (\text{无约束}) \quad (2-7-22)$$

为 Lagrange 函数

这实际上是将约束问题转化为无约束问题, 无约束  $L(x, \lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_l)$  的最优条件 (2-7-22) 与约束问题 (2-7-20) 的最优解是相同的。

定理 2 (一阶充分条件)

假设: 1)  $f, h_1, h_2, \dots, h_l: R^n \rightarrow R^1$  是二次连续可微函数;

2) 存在  $x^* \in R^n$  与  $\lambda^* \in R^l$  使 Lagrange 函数的梯度为零, 即

$$\nabla L(x^*, \lambda^*) = 0$$

3) 对任意非零向量  $v \in R^n$ , 且

$$v^T \nabla h_j(x^*) = 0 \quad (j=1, 2, \dots, l)$$

便有

$$v^T \nabla^2 L(x^*, \lambda^*) v > 0$$

则,  $x^*$  是等式约束问题式 2-7-19 的严格局部极小点。

(2) 用 Lagrange 法求解

1) 构造  $L$  函数

$$L = G - \sum_{e=1}^m \lambda_e \left( \sum_{i=1}^C a_{ei} n_i - b_e \right) \quad (2-7-23)$$

2) 求无约束问题式 2-7-23 的解, 由  $\nabla L = 0$ , 得:

$$\left\{ \begin{array}{l} \left( \frac{\partial L}{\partial n_1} \right) = \left( \frac{\partial G}{\partial n_1} \right) - \sum_{e=1}^m \lambda_e a_{e1} = 0 \\ \left( \frac{\partial L}{\partial n_2} \right) = \left( \frac{\partial G}{\partial n_2} \right) - \sum_{e=1}^m \lambda_e a_{e2} = 0 \\ \vdots \\ \left( \frac{\partial L}{\partial n_C} \right) = \left( \frac{\partial G}{\partial n_C} \right) - \sum_{e=1}^m \lambda_e a_{eC} = 0 \\ \left( \frac{\partial L}{\partial \lambda_1} \right) = - \left( \sum_{i=1}^C a_{i1} n_i - b_1 \right) = 0 \\ \left( \frac{\partial L}{\partial \lambda_2} \right) = - \left( \sum_{i=1}^C a_{i2} n_i - b_2 \right) = 0 \\ \vdots \\ \left( \frac{\partial L}{\partial \lambda_m} \right) = - \left( \sum_{i=1}^C a_{im} n_i - b_m \right) = 0 \end{array} \right. \quad (2-7-24)$$

因为  $\left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} = u_i$

由式 2-7-24 得

$$\left\{ \begin{array}{l} u_1 - \sum_{e=1}^m \lambda_e a_{1e} = 0 \\ u_2 - \sum_{e=1}^m \lambda_e a_{2e} = 0 \\ \vdots \\ u_C - \sum_{e=1}^m \lambda_e a_{Ce} = 0 \\ \sum_{i=1}^C a_{i1} n_i - b_1 = 0 \\ \sum_{i=1}^C a_{i2} n_i - b_2 = 0 \\ \vdots \\ \sum_{i=1}^C a_{im} n_i - b_m = 0 \end{array} \right. \quad (2-7-25)$$

构成一个  $c+m$  元简化的方程组, 而有  $c+m$  个变量, 其中  $u_i = u_i^0 + RT \ln a_i$ , 此非线性方程组可求解。

### 7.3.3 RAND 法

这是美国兰德公司为了计算火箭燃料喷射反应器开发的应用程序。

对多相多组元体系, 设  $C$  是组分数,  $P$  是相数,  $S$  是纯组分凝聚相数 (如纯固相)。

$$\begin{aligned} \min. G &= \sum_{i=1}^S G_i^0 n_i^c + \sum_{i=1}^P \sum_{k=S+1}^C G_k n_k \\ G_k &= G_k^0 + RT \ln a_k \\ \text{s. t. } \sum_{i=1}^S a_{ie} n_i^c + \sum_{k=S+1}^C a_{ke} n_k - b_e &= 0 \quad (e = 1, 2, \dots, m) \end{aligned} \quad (2-7-26)$$

将式 2-7-26 的  $G$  在  $n^k = (n_1^{(k)}, n_2^{(k)}, \dots, n_C^{(k)})$  处二阶泰勒展开, 且  $n^k$  满足式 2-7-26 中的质量守恒定律及  $n^{(k)} > 0 (i=1, 2, \dots, C)$  的条件, 定义

$$\begin{aligned} Q^{(k)} &= G^{(k)} + \sum_{i=1}^S \frac{\partial G^{(k)}}{\partial n_i^c} (n_i^c - n_i^{(k)}) + \sum_{i=1}^P \sum_{k=S+1}^C \frac{\partial G}{\partial n_k} (n_k - n_k^{(k)}) + \\ &\quad \frac{1}{2} \sum_{i=1}^S \frac{\partial^2 G^{(k)}}{\partial n_i^{c2}} (n_i^c - n_i^{(k)})^2 + \\ &\quad \frac{1}{2} \sum_{i=1}^P \sum_{k=S+1}^C \sum_{l=S+1}^C \frac{\partial^2 G^{(k)}}{\partial n_k \partial n_l} (n_k - n_k^{(k)}) (n_l - n_l^{(k)}) \end{aligned}$$

引进 Lagrange 函数, 将约束问题化为无约束问题

$$L^{(k)} = Q^{(k)} + RT \sum_{e=1}^E \lambda_e \left[ b_e - \sum_{i=1}^S a_{ei} n_i^e - \sum_{l=1}^P \sum_{i=S+1}^C a_{li} n_i^e \right]$$

极值点必要条件是

$$\begin{cases} \frac{\partial L^{(k)}}{\partial n_i^e} = 0 & (i = 1, 2, \dots, S) \\ \frac{\partial L^{(k)}}{\partial n_i} = 0 & (l = 1, 2, \dots, P) \\ & i = S+1, \dots, C \\ \frac{\partial L^{(k)}}{\partial \lambda_e} = 0 & (e = 1, 2, \dots, m) \end{cases}$$

通过以上处理,构成  $S+P(C-S)+m$  元线性方程组,可以很方便求解。

Lagrange 法与 RAND 法比较:

L 法初值的选取有许多技巧,由专门的程序处理,体系中有液相时,计算较困难,很难收敛;而 R 法运算量小,收敛快,但有以下不足:

(1) 当某些固相组分的摩尔数趋于零时,会使计算失败;

(2) 当某些多组分相趋于消失时,系数矩阵成为奇异的。

改进方法:一般采用人工干预的方法解决。

## 第八章 冶金反应动力学的基本问题

### 8.1 反应速度常数与平衡常数的关系

对如下反应



其中,  $k, k'$  分别为正、逆反应的速率常数。

正反应速率

$$r_A = -\frac{dn_A}{dt} = kc_A^a c_B^b \cdots (A \text{ 的减少速率})$$

逆反应速率

$$r_A' = \frac{dn_A'}{dt} = k'c_C^c c_D^d \cdots (A \text{ 的增加速率})$$

或

$$-r_A = -kc_A^a c_B^b \cdots; r_A' = k'c_C^c c_D^d \cdots$$

组元 A 的总的变化率为上两式之和:

$$r_A' - r_A = k'c_C^c c_D^d \cdots - kc_A^a c_B^b \cdots$$

平衡时,  $r_A' = r_A$

所以

$$k'c_C^c c_D^d \cdots - kc_A^a c_B^b \cdots = 0$$

或

$$\frac{k}{k'} = \frac{c_C^c c_D^d \cdots}{c_A^a c_B^b \cdots} = K (\text{平衡常数})$$

这就是可逆反应的动力学速率常数与热力学中平衡常数的关系。

### 8.2 反应的活化能与反应热的关系

由阿累尼乌斯公式, 化学反应的速率常数  $k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}$ , 对如下反应:



$$\text{平衡时, } K = \frac{k}{k'} = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

$$\text{由 } \Delta G^\circ = -RT \ln K$$

所以

$$\begin{aligned} K &= \frac{k}{k'} = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right) \\ &= \exp\left(-\frac{\Delta H^\circ - T\Delta S^\circ}{RT}\right) \\ &= \exp\left(\frac{\Delta S^\circ}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^\circ}{RT}\right) \end{aligned} \quad (2-8-2)$$

其中,  $\Delta G^\circ$ 、 $\Delta H^\circ$ 、 $\Delta S^\circ$  分别为以上反应式中的标准自由能、焓、熵的变化。

将阿氏公式代入上式

$$\begin{aligned} K &= \frac{k}{k'} \\ &= \frac{k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)}{k'_0 \exp\left(-\frac{E'}{RT}\right)} \\ &= \frac{k_0}{k'_0} \exp\left[-\frac{E - E'}{RT}\right] \end{aligned} \quad (2-8-3)$$

将式 2-8-2 与式 2-8-3 比较

$$\frac{k_0}{k'_0} = \exp\left(\frac{\Delta S^\circ}{R}\right) \quad E - E' = \Delta H^\circ$$

几何表述:

$\bar{E}_{A+B}$ ——反应物 A+B 的平均能量;

$\bar{E}_{C+D}$ ——生成物 C+D 的平均能量;

$E_{\text{活}}$ ——有效碰撞所必需的能量,若 A+B 能量达到  $E_{\text{活}}$ , 正反应发生;若 C+D 能量达到  $E_{\text{活}}$ , 逆反应发生。

所以, 正反应的活化能  $E = E_{\text{活}} - \bar{E}_{A+B}$

逆反应的活化能  $E' = E_{\text{活}} - \bar{E}_{C+D}$

$$E - E' = \Delta H$$

若  $E > E'$ , 吸热反应 ( $\Delta H > 0$ ); 若  $E < E'$ , 放热反应 ( $\Delta H < 0$ )。

如图 2-8-1 所示。



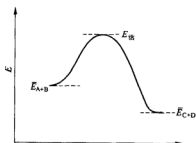
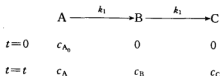


图 2-8-1 反应过程活化能图

### 8.3 稳态与准稳态近似原理

#### 8.3.1 问题的提出

对如下串联反应(两个一级基元反应)



由此得到一个联立微分方程组

$$\begin{cases} -\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A \end{cases} \quad (2-8-4)$$

$$\begin{cases} \frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_B \end{cases} \quad (2-8-5)$$

$$\begin{cases} \frac{dc_C}{dt} = k_2 c_B \end{cases} \quad (2-8-6)$$

解式 2-8-4 得:  $c_A = c_{A_0} \exp(-k_1 t)$  (2-8-7)

代入式 2-8-5 得:  $\frac{dc_B}{dt} = k_1 c_{A_0} \exp(-k_1 t) - k_2 c_B$

或  $\frac{dc_B}{dt} + k_2 c_B = k_1 c_{A_0} \exp(-k_1 t)$  (一阶非齐次线性方程)

两边乘以  $\exp(k_2 t)$ , 得:

$$\exp(k_2 t) \frac{dc_B}{dt} + C_B k_2 \exp(k_2 t) = k_1 c_{A_0} \exp(k_2 - k_1) t \quad (2-8-8)$$

$t = 0 (c_B = 0) \rightarrow t = t (c_B = c_B)$  积分得:

$$c_B = \frac{k_1 c_{A_0}}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)] \quad (2-8-9)$$

将式 2-8-9 代入式 2-8-6:

$$\frac{dc_C}{dt} = \frac{k_1 k_2 c_{A_0}}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)] \quad (2-8-10)$$

解得

$$c_C = c_{A_0} \left[ 1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} \exp(-k_1 t) + \frac{k_1}{k_2 - k_1} \exp(-k_2 t) \right] \quad (2-8-11)$$

式 2-8-7、式 2-8-9、式 2-8-11 即为偏微分方程的解。

$$\begin{cases} c_A = c_{A_0} \exp(-k_1 t) \\ c_B = \frac{k_1 c_{A_0}}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)] \\ c_C = c_{A_0} \left[ 1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} \exp(-k_1 t) + \frac{k_1}{k_2 - k_1} \exp(-k_2 t) \right] \end{cases}$$

各浓度随时间的变化曲线,如图 2-8-2 所示。

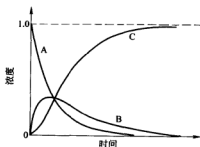


图 2-8-2 A、B、C 各组元的浓度与时间的关系图

注意到,以上处理需要解两个偏微分方程,若对较为复杂的连续反应,可以预料求解是非常困难的,所以需要进行一些近似处理,以下的准稳态原理就是针对复杂的串联反应的。

## 8.3.2 曲线 B 的形状与速率常数的关系

定义

$$q = \frac{k_2}{k_1}$$

求组分 B 浓度的最大值和达到此最大值的时间  $c_{B,\max}$  与  $t_{\max}$ , 令

$$\frac{dc_B}{dt} = \frac{k_1 c_{A_0}}{k_2 - k_1} [-k_1 e^{-k_1 t} + k_2 e^{-k_2 t}] = 0$$

所以

$$t_{\max} = \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{k_2 - k_1} \quad (2-8-12)$$

$$c_{B,\max} = \frac{c_{A_0}}{q-1} [e^{-\frac{\ln q}{q-1}} - e^{-\frac{q \ln q}{q-1}}] \text{ 或 } c_{B,\max} = \frac{c_{A_0}}{q-1} [q^{-\frac{1}{q-1}} - q^{-\frac{q}{q-1}}] \quad (2-8-13)$$

讨论:

(1) 当  $q \ll 1$  ( $k_1 \gg k_2$ ), 或  $q \rightarrow 0$ 

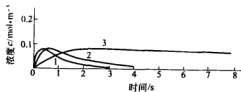
$$\text{式 2-8-13 变为 } c_{B,\max} \approx \frac{c_{A_0}}{-1} [q^{+1} - q^q] \approx c_{A_0} \quad (2-8-14)$$

中间产物 B 的浓度几乎等于 A 的浓度。

(2)  $q \gg 1$  ( $k_1 \ll k_2$ ) 或  $q \rightarrow \infty$ 

$$c_{B,\max} = \frac{c_{A_0}}{q} [q^{-\frac{1}{q}} - q^{-1}] \approx \frac{c_{A_0}}{q} \quad (2-8-15)$$

中间产物 B 的浓度很小。

(3)  $q$  恒定时, 改变  $k_1$  与  $k_2$ , 由式 2-8-13,  $c_{B,\max}$  不变, 但由式 2-8-12,  $t_{\max}$  随着  $k_2 - k_1 = \Delta k$  而变, 如图 2-8-3 所示。图 2-8-3 对恒定的  $q$  值, 改变  $k_1, k_2$  值对  $t_{\max}$  的影响1)  $k_1 = 1, k_2 = 10 s^{-1}, \Delta k = 9 s^{-1}$ ;2)  $k_1 = 0.5, k_2 = 5 s^{-1}, \Delta k = 4.5 s^{-1}$ ;3)  $k_1 = 0.1, k_2 = 1 s^{-1}, \Delta k = 0.9 s^{-1}$ 。

## 8.3.3 稳态和准稳态

为研究复杂的串联反应,有必要定义稳态和准稳态。

稳态

对一个串联反应,若产生中间产物 B 的浓度达到最大值的时间为  $t = t_{\max}$  时,  $c_B = c_{B,\max}$ , 此时,  $\frac{dc_B}{dt} = 0$ 。生成 B 与消耗 B 的速率相等,或  $k_1 c_A = k_2 c_B$ , 这时反应所处的状态叫稳态(或静态)。

准稳态

对一个串联反应,假定  $\frac{dc_B}{dt} = 0$  之后的时间,  $\frac{dc_B}{dt}$  亦很小(接近于零),或  $c_B$  变化极小,  $c_B \approx c_{B,\max}$ ,  $\frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_B \approx 0$ , 此时反应所处的状态叫准稳态(或准静态)。

稳态和准稳态的必要条件

$$\begin{cases} \frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_B = 0 & (\text{稳态}) \\ \frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_B \approx 0 & (\text{准稳态}) \end{cases}$$

## 8.3.4 稳态和准稳态的应用

当体系达到稳态时,由稳态的条件,可得  $c_A$ 、 $c_B$ 、 $c_C$  的值

$$\begin{cases} -\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A \\ \frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_B = 0 \\ \frac{dc_C}{dt} = k_2 c_B \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} c_A = c_{A_0} \cdot e^{-k_1 t} \\ c_B = \frac{k_1}{k_2} c_{A_0} e^{-k_1 t} \\ c_C = c_{A_0} [1 - e^{-k_1 t}] \end{cases} \quad (2-8-16)$$

可以看出

$$-\frac{dc_A}{dt} = \frac{dc_C}{dt} \quad (2-8-17)$$

另外,由

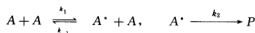
$$\begin{cases} -\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A \\ \frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_B \\ \frac{dc_C}{dt} = k_2 c_B \end{cases}$$

$$\text{得} \quad -\frac{dc_A}{dt} = \frac{dc_B}{dt} + \frac{dc_C}{dt} \quad (2-8-18)$$

式 2-8-17 与式 2-8-18 比较, 得到应用稳态或准稳态法的充分必要条件:

$$\frac{dc_B}{dt} \ll \frac{dc_C}{dt} \quad \text{或} \quad \frac{dc_B}{dt} \ll \frac{dc_A}{dt}$$

例 2-8-1 Lindemann—Hinshelwood 机理



式中  $A^*$ ——两个  $A$  分子碰撞后产生的能量高于一般分子的活化分子。

$$\frac{dc_{A^*}}{dt} = k_1 c_A^2 - k_{-1} c_{A^*} c_A - k_2 c_{A^*} = 0 \quad (\text{准稳态原理})$$

$$\text{解得} \quad c_{A^*} = \frac{k_1 c_A^2}{k_{-1} c_A + k_2}$$

$$\text{总反应速率: } r = \frac{dc_P}{dt} = k_2 c_{A^*} = \frac{k_1 k_2 c_A^2}{k_{-1} c_A + k_2}$$

(1) 高压时,  $k_{-1} c_A$  较大; 若  $k_{-1} c_A \gg k_2$ , 则  $r = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} c_A$  (一级反应);

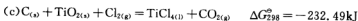
(2) 低压时,  $k_{-1} c_A \ll k_2$ ,  $r \approx k_1 c_A^2$  (二级反应);

(3) 而中等压力, 属于过渡区, 动力学上称为混合控制。

## 8.4 耦合反应与局部平衡

### 8.4.1 耦合反应

体系若存在 2 个或 2 个以上反应, (a)、(b)、..., 其中反应 (a) 单独存在时, 不能自动进行。若反应 (a) 至少有一个产物是反应 (b) 的反应物。反应 (b) 的存在使得反应 (a) 可以自动进行。这种现象叫反应的耦合。

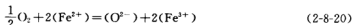
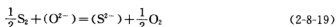


反应 (a)  $\Delta G_{298}^\ominus \gg 0$  说明生成  $\text{TiCl}_{4(l)}$  是很少的; 或反应 (a) 不可以自动进行; 而反应 (b) 的  $\Delta G_{298}^\ominus \ll 0$ , 且反应过程能消耗掉前一个反应的  $\text{O}_2$ , 反应 (a) 和反应 (b) 耦合构成总反应 (c),

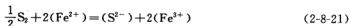
$\Delta G_{298}^{\ominus} \ll 0$ , 由于耦合的结果, (a) 反应不能得到的  $\text{TiCl}_{4(\text{d})}$  通过反应 (c) 得到了。

#### 8.4.2 局部平衡——Turkdogan 实验

硅酸盐同气相  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$  和  $\text{S}_2$  反应:



这是一个耦合反应, 反应式 2-8-19 的速率大于式 2-8-20, 当反应式 2-8-19 已经达到平衡时, 反应式 2-8-20 还在继续进行。设整个体系的反应:

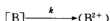


达到了局部平衡, 即  $(\text{S}^{2-})$  达到了平衡状态的浓度, 而  $\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}}$  还在继续增加。对这类耦合反应, 一般用于如下情况, 第一个反应很重要, 但又不能自动进行时, 设计第二个反应, 使其耦合。第二个反应的速率可以很慢, 能起到耦合作用, 即使得第一个反应可以发生就可以了。

## 第九章 液—液相反应动力学

### 9.1 问题的提出

冶金中研究渣钢反应通常用双膜理论,找出反应过程的限制环节,例如:



反应速率

$$\begin{aligned} r &= \frac{dn}{dt} \times \frac{1}{A} \\ &= \frac{c_B - \frac{c_{B^{2+}}}{L}}{\frac{1}{\beta_1} + \frac{1}{L\beta_2} + \frac{1}{k}} \end{aligned}$$

式中  $c_B$  ——金属液中 B 的浓度,  $\text{mol/m}^3$ ;

$c_{B^{2+}}$  ——渣中  $B^{2+}$  的浓度,  $\text{mol/m}^3$ ;

$L$  ——B 在渣、钢溶液中的分配系数;

$k$  ——界面正反应的速率常数;

$\beta_1, \beta_2$  ——金属、渣相内传质系数。  $\beta_1 = \frac{D_1}{\delta_1}, \beta_2 = \frac{D_2}{\delta_2}$ ,  $D_1, D_2$  分别是金属、渣相内组元的扩散系数,  $\delta_1, \delta_2$  分别是金属、渣相界面的每侧边界层的厚度,如图 2-9-1 所示。

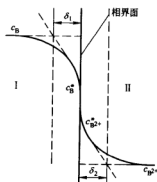


图 2-9-1 液—液反应示意图

以上反应速率式相当于物理学中的欧姆定律

$$I = \frac{U}{R}$$

$r$  相当于电流  $I$ ;  $c_B - \frac{c_{B^{2+}}}{L}$  相当于电压  $U$ ;  $\frac{1}{\beta_1} + \frac{1}{L\beta_2} + \frac{1}{k}$  相当于电阻  $R$ ;  $\frac{1}{\beta_1}, \frac{1}{L\beta_2}, \frac{1}{k}$  的大小分别表示过程在渣、钢和界面化学反应的阻力,通过研究阻力的大小来确定过程的限制环节。

冶金中通常的问题是如下反应:



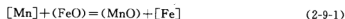
对这样的双分子多相反应如何研究? 以下分两种方法,即瞬态限制性环节和一段时间的限制环节来研究反应的速率。

## 9.2 瞬态限制性环节的确定

问题:钢中[Mn]的氧化反应

### 9.2.1 问题的提出

在 27t 电炉炼钢过程中,钢液中[Mn]的氧化反应为



炉温 1600℃,渣成分:

20%FeO, 5%MnO, 某时刻钢液中  $[\%Mn] = 0.2$ , 钢液密度  $\rho' = 7000 \text{ kg/m}^3$ , 渣密度  $\rho'' = 3500 \text{ kg/m}^3$ , 渣钢界面积  $A = 15 \text{ m}^2$ ,  $D_{Mn} = 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $D_{Fe^{2+}} = 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $D_{Mn^{2+}} = 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $D_{Fe} = 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $\delta_m = 3 \times 10^{-5} \text{ m}$ ,  $\delta_s = 1.2 \times 10^{-4} \text{ m}$ 。

以上反应机理:

- (1) 钢中[Mn]向界面传递(扩散);
- (2) 渣中( $Fe^{2+}$ )向界面传递(扩散);
- (3) ( $Fe^{2+}$ )与[Mn]在界面化学反应:



- (4) 生成的  $Mn^{2+}$  离开界面向渣中扩散;
- (5) 生成的 Fe 离开界面向金属相中扩散。

注:由于以下原因,上述机理忽略了  $O^{2-}$  在渣中的扩散。

- 1)  $O^{2-}$  的扩散系数比  $Fe^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$  大得多,不会成为限制环节;
- 2) ( $O^{2-}$ ) 的浓度远大于 ( $Fe^{2+}$ )、( $Mn^{2+}$ )。

### 9.2.2 各扩散环节的最大扩散速率

- (1) [Mn]向界面扩散的最大速率:



$$\frac{dn_{Mn}}{dt} = A \times \frac{D_{Mn}}{\delta_{Mn}} (c_{Mn} - c_{Mn}^*) \quad (2-9-2)$$

式中  $D_{Mn}$  ——  $[Mn]$  的扩散系数,  $m^2/s$ ;

$\delta_{Mn}$  ——  $Mn$  在金属相与渣相有效边界层厚度,  $m$ ;

$c_{Mn}, c_{Mn}^*$  —— 分别为  $Mn$  在金属相与界面浓度,  $mol/m^3$ 。

假定

1) 界面反应迅速, 反应近于平衡

$$K = \frac{c_{Mn}^{2+} c_{Fe}^*}{c_{Mn}^* c_{Fe}^{2+}} \quad (2-9-3)$$

即

$$c_{Mn}^* = \frac{1}{K} \cdot \frac{c_{Mn}^{2+} c_{Fe}^*}{c_{Fe}^{2+}} \quad (2-9-4)$$

2)  $[Fe]$ 、 $(Mn^{2+})$ 、 $(Fe^{2+})$  在各自相中传递速度很快, 它们在钢渣相内部浓度与界面浓度相等, 此时  $Mn$  的浓度应该是界面平衡浓度的最小值

$$c_{Mn}^* |_{min} = \frac{1}{K} \cdot \frac{c_{Mn}^{2+} c_{Fe}^*}{c_{Fe}^{2+}} \quad (2-9-5)$$

代入式 2-9-2, 得  $Mn$  在金属相中扩散的最大速率

$$\left. \frac{dn_{Mn}}{dt} \right|_{max} = A \cdot \frac{D_{Mn}}{\delta_{Mn}} \left( c_{Mn} - \frac{1}{K} \cdot \frac{c_{Mn}^{2+} c_{Fe}^*}{c_{Fe}^{2+}} \right) \quad (2-9-6)$$

令

$$Q = \frac{c_{Mn}^{2+} c_{Fe}^*}{c_{Mn} c_{Fe}^{2+}}$$

$$\text{所以} \quad \left. \frac{dn_{Mn}}{dt} \right|_{max} = A \cdot \frac{D_{Mn}}{\delta_{Mn}} \left( 1 - \frac{Q}{K} \right) \quad (2-9-7)$$

同理可求出

(2)  $(Fe^{2+})$  在渣中扩散的最大速率:

$$\left. \frac{dn_{Fe^{2+}}}{dt} \right|_{max} = A \cdot \frac{D_{Fe^{2+}}}{\delta_{Fe^{2+}}} c_{Fe^{2+}} \left( 1 - \frac{Q}{K} \right) \quad (2-9-8)$$

(3)  $(Mn^{2+})$  在渣中扩散的最大速率:

$$\left. \frac{dn_{Mn^{2+}}}{dt} \right|_{max} = A \cdot \frac{D_{Mn^{2+}}}{\delta_{Mn^{2+}}} c_{Mn^{2+}} \left( \frac{K}{Q} - 1 \right) \quad (2-9-9)$$

(4)  $[Fe]$  在钢液扩散的最大速率:

$$\left. \frac{dn_{Fe}}{dt} \right|_{max} = A \cdot \frac{D_{Fe}}{\delta_{Fe}} c_{Fe} \left( \frac{K}{Q} - 1 \right) \quad (2-9-10)$$

平衡常数  $K=30$ (以质量分数表示)。

$$Q = \frac{(\% \text{MnO})(\% \text{Fe})}{[\% \text{Mn}](\% \text{FeO})} = \frac{5 \times 100}{0.2 \times 20} = 125$$

$$\frac{Q}{K} = \frac{125}{301} = 0.415$$

$$\frac{K}{Q} = \frac{301}{125} = 2.4$$

由  $c_i = \frac{i}{100} \cdot \frac{\rho}{M_i}$  计算各组分的物质的量浓度:

$$c_{\text{Mn}} = \frac{0.2}{100} \cdot \frac{7000}{54.94} = 255 \text{ mol/m}^3$$

$$c_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{20}{100} \cdot \frac{3500}{71.35} = 1.0 \times 10^4 \text{ mol/m}^3$$

$$c_{\text{Mn}^{2+}} = \frac{5}{100} \cdot \frac{3500}{70.94} = 2.45 \times 10^3 \text{ mol/m}^3$$

$$c_{\text{Fe}} = \frac{100}{100} \cdot \frac{7000}{55.85} = 1.25 \times 10^5 \text{ mol/m}^3$$

各环节的最大速率如下:

$$\left. \frac{dn_{\text{Mn}}}{dt} \right|_{\text{max}} = A \cdot \frac{D_{\text{Mn}}}{\delta_{\text{Mn}}} c_{\text{Mn}} \left( 1 - \frac{k}{Q} \right) = 15 \times \frac{10^{-8}}{3 \times 10^{-5}} \times 2.55 \times 10^2 \times (1 - 0.415) \\ = 0.75 (\text{mol/s})$$

$$\left. \frac{dn_{\text{Fe}^{2+}}}{dt} \right|_{\text{max}} = 15 \times \frac{10^{-10}}{1.2 \times 10^{-4}} \times 1.0 \times 10^4 \times (1 - 0.415) = 0.073 (\text{mol/s})$$

$$\left. \frac{dn_{\text{Mn}^{2+}}}{dt} \right|_{\text{max}} = 15 \times \frac{10^{-10}}{1.2 \times 10^{-4}} \times 2.45 \times 10^3 \times (2.4 - 1) = 0.043 (\text{mol/s})$$

$$\left. \frac{dn_{\text{Fe}}}{dt} \right|_{\text{max}} = 15 \times \frac{10^{-8}}{3 \times 10^{-5}} \times 1.25 \times 10^5 \times (2.4 - 1) = 875 (\text{mol/s})$$

可以看出,在 9.2.1 反应机理的步骤中,由于高温,界面反应不会成为限制环节;另外,也可以看出 Fe 的扩散速度远大于其他,亦不会成为限制环节,其他三步骤的最大速率相差不大,还需由其他条件确定。

## 条件改变对各环节的影响

以上问题中,反应初期,渣中不存在  $\text{MnO}$ , ( $C_{\text{Mn}^{2+}}=0$ ),限制性环节将是(1),(2)步。如果通过吹氧或加矿( $\text{FeO}$ ),则  $\text{Fe}^{2+}$  的扩散将不会成为限制环节,所以限制环节是第一步。

$$\text{由 } -\frac{dn_{\text{Mn}}}{dt} = -\frac{dC_{\text{Mn}}}{dt} \cdot V_{\text{M}}$$

与

$$C_i = \frac{[\%i]}{100} \cdot \frac{\rho}{M_i}$$

$$C_{\text{Mn}}^* = C_{\text{Mn}}^{(\pi')}$$

式中  $C_{\text{Mn}}^{(\pi')}$ ——Mn 在边界上的平衡浓度。

可得

$$-\frac{d[\% \text{Mn}]}{dt} = \frac{AD_{\text{Mn}}}{V\delta_{\text{Mn}}} ([\% \text{Mn}] - [\% \text{Mn}]^{\pi'}) \quad (2-9-11)$$

$$-\int_{[\% \text{Mn}]_0}^{[\% \text{Mn}]} \frac{d[\% \text{Mn}]}{[\% \text{Mn}] - [\% \text{Mn}]^{\pi'}} = \frac{AD_{\text{Mn}}}{V\delta_{\text{Mn}}} \int_0^t dt$$

$$\ln \frac{[\% \text{Mn}]_0 - [\% \text{Mn}]^{\pi'}}{[\% \text{Mn}] - [\% \text{Mn}]^{\pi'}} = \frac{AD_{\text{Mn}}}{V\delta_{\text{Mn}}} t \quad (2-9-12)$$

计算钢液[Mn]被氧化 90%所需时间。

$$\ln \frac{100}{10} = \frac{AD_{\text{Mn}}}{V\delta_{\text{Mn}}} t$$

$$V = \frac{W_{\text{m}}}{\rho_{\text{m}}} = \frac{27 \times 1000}{7000} = 3.86 \text{m}^3$$

$$t = \frac{V\delta_{\text{Mn}}}{AD_{\text{Mn}}} \ln 10 = \frac{3.86 \times 3 \times 10^{-5}}{15 \times 10^{-8}} \ln 10 = 1778(\text{s}) \approx 30 \text{min}$$

这和电炉冶炼去[Mn]时间(30min)是一致的。

### 9.3 一段时间内的限制性环节的确定——(氧化锰被 Si 还原过程)

问题:

碱性炉渣炼钢过程有如下反应



反应机理如图 2-9-2 所示。如何确定该反应中哪一步是限制环节?

#### 9.3.1 反应机理与限制环节确定方法

反应机理如下:

(1)  $(\text{MnO})$  向界面扩散;

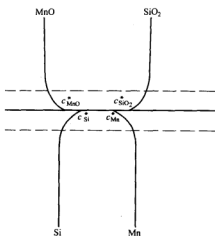


图 2-9-2 反应过程示意图

(2) [Si] 向界面扩散;

(3) 渣钢界面反应  $2(\text{MnO})^* + [\text{Si}]^* = 2[\text{Mn}]^* + (\text{SiO}_2)^*$

(4) 界面上  $[\text{Mn}]^*$  向钢液中扩散;

(5) 界面上  $(\text{SiO}_2)^*$  向渣中扩散。

确定方法:

假设某一步是限制性环节, 导出整个反应的速率式, 再将相关数据代入导出的速率式中, 求出某时刻的浓度, 与实验结果对比, 若与实验值差别较大, 则说明假设不成立, 若相差不大, 说明该步骤可能是限制性环节, 变更实验条件, 从不同角度多次进行实验, 反复检验, 即可最终确定反应的限制性环节。

### 9.3.2 理论模型

理论模型如下:

(1) 假设 Mn 在钢中的扩散为限制性环节, 则

$$\frac{dn_{\text{Mn}}}{dt} = A \cdot \frac{D_{\text{Mn}}}{\delta_{\text{Mn}}} (c_{\text{Mn}}^* - c_{\text{Mn}}) \quad (2-9-14)$$

式中  $n_{\text{Mn}}$  —— [Mn] 的摩尔数;

$D_{\text{Mn}}$  —— [Mn] 的扩散系数,  $\text{m}^2/\text{s}$ ;

$\delta_{\text{Mn}}$  —— 边界层厚度,  $\text{m}$ ;

$c_{\text{Mn}}^*, c_{\text{Mn}}$  —— 分别为 [Mn] 的界面浓度和内部浓度,  $\text{mol}/\text{m}^3$ 。

$$c_{\text{Mn}} = \frac{[\% \text{Mn}]}{100} \cdot \frac{\rho_{\text{Fe}}}{M_{\text{Fe}}}$$

$$\text{所以} \quad n_{\text{Mn}} = c_{\text{Mn}} \cdot V_m = \frac{[\% \text{Mn}]}{100} \cdot \frac{\rho_m}{M_{\text{Mn}}} \cdot V_m \quad (2-9-15)$$

$$V_m = A \cdot h_m \quad (2-9-16)$$

式中  $V_m$  —— 钢液体积;

$A$  —— 渣钢界面积;

$h_m$  —— 钢液高度;

$\rho_m$  —— 钢液密度。

将式 2-9-15, 式 2-9-16 代入式 2-9-14, 得:

$$\frac{d[\% \text{Mn}]}{dt} = \frac{D_m}{\delta_m h_m} ([\% \text{Mn}]^* - [\% \text{Mn}]) \quad (2-9-17)$$

界面平衡时

$$K = \frac{(a_{\text{Mn}})^* \cdot (a_{\text{SiO}_2})^*}{(a_{\text{MnO}})^* \cdot (a_{\text{Si}})^*} = \frac{[\% \text{Mn}]^* \cdot f_{\text{Mn}}^* \cdot X_{\text{SiO}_2}^* \cdot \gamma_{\text{SiO}_2}^*}{X_{\text{MnO}}^* \cdot \gamma_{\text{MnO}}^* \cdot [\% \text{Si}]^* \cdot f_{\text{Si}}^*} \quad (2-9-18)$$

设: 1) 反应过程中各成分变化不大, 各活度系数近似为常数;

2) 熔渣中  $\text{SiO}_2$  浓度很高, 反应过程中其浓度变化很小, 亦可看作常数;

3) 将  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MnO}$  的摩尔分数转变为质量百分浓度, 都有一个转变常数。

将以上三部分常数与常数  $K$  合并, 成为另一个常数  $K_1$ , 即:

$$K_1 = \frac{[\% \text{Mn}]^*}{(\% \text{MnO})^* \cdot [\% \text{Si}]^*}$$

$$\text{所以} \quad [\% \text{Mn}]^* = (\% \text{MnO})^* \cdot \sqrt{K_1 [\% \text{Si}]^*} \quad (2-9-19)$$

$$\text{因为} \quad (\% \text{MnO})^* < (\% \text{MnO})$$

$$[\% \text{Si}]^* < [\% \text{Si}]$$

式 2-9-19 中  $\text{MnO}$ ,  $\text{Si}$  的界面浓度用渣和钢液内部浓度代替时, 所得的  $[\% \text{Mn}]^*$  为其最大值, 即

$$\left. \frac{d[\% \text{Mn}]}{dt} \right|_{\max} = \frac{D_m}{\delta_m h_m} ((\% \text{MnO}) \sqrt{K_1 [\% \text{Si}]} - [\% \text{Mn}]) \quad (2-9-20)$$

由式 2-9-13 可以看出, 钢液每生成 1 mol  $\text{Mn}$ , 渣和钢液中各消耗 1 mol  $\text{MnO}$  和  $\frac{1}{2}$  mol

$\text{Si}$ 。若钢液中生成  $\text{Mn}$  为  $[\% \text{Mn}]$ , 即  $\frac{W_m [\% \text{Mn}]}{M_{\text{Mn}}}$  mol, 则渣中减少的  $\text{MnO}$  的质量分数为:

$$\Delta(\% \text{MnO}) = \frac{\left( \frac{W_m [\% \text{Mn}]}{M_{\text{Mn}}} \right) M_{\text{MnO}}}{W_s} = \frac{W_m}{W_s} \cdot \frac{M_{\text{MnO}}}{M_{\text{Mn}}} [\% \text{Mn}]$$

此时渣中剩余的  $\text{MnO}$  为

$$(\% \text{MnO}) = (\% \text{MnO})^0 - \left[ \frac{W_m}{W_s} \cdot \frac{M_{\text{MnO}}}{M_{\text{Mn}}} \right] [\% \text{Mn}] \quad (2-9-21)$$

同理,钢液中剩余的 Si 为

$$[\% \text{Si}] = [\% \text{Si}]^0 - \left[ \frac{1}{2} \cdot \frac{M_{\text{Si}}}{M_{\text{Mn}}} \right] [\% \text{Mn}] \quad (2-9-22)$$

$(\% \text{MnO})^0$ 、 $[\% \text{Si}]^0$  分别为 MnO、Si 在渣和钢液中的初始浓度。

$$\text{设} \quad Q = \frac{W_m}{W_s} \cdot \frac{M_{\text{MnO}}}{M_{\text{Mn}}} \quad (2-9-23)$$

$$\frac{M_{\text{Si}}}{2M_{\text{Mn}}} = 0.258 \quad (2-9-24)$$

将式 2-9-21~式 2-9-24 代入式 2-9-20 中,得:

$$\left. \frac{d[\% \text{Mn}]}{dt} \right|_{\max} = \frac{D_m}{\delta_m h_m} \{ ((\% \text{MnO})^0 - Q[\% \text{Mn}]) \sqrt{K_1 [\% \text{Si}]^0 - 0.258 K_1 [\% \text{Mn}]} - [\% \text{Mn}] \} \quad (2-9-25)$$

$$= \frac{D_m}{\delta_m h_m} t \quad (2-9-26)$$

(2) 假设 MnO 在渣中的扩散为限制性环节,得

$$\left. \frac{d[\% \text{Mn}]}{dt} \right|_{\max} = \frac{D_m}{\delta_m h_m} \frac{Q d[\% \text{Mn}]}{((\% \text{MnO})^0 - Q[\% \text{Mn}]) - \frac{[\% \text{Mn}]}{\sqrt{K_1 [\% \text{Si}]^0 - 0.258 K_1 [\% \text{Mn}]}}} \quad (2-9-27)$$

(3) 假设 Si 在钢中的扩散为限制性环节时

$$\left. \frac{d[\% \text{Si}]}{dt} \right|_{\max} = \frac{D_{\text{Si}}}{\delta_s h_s} \frac{0.258 d[\% \text{Mn}]}{[\% \text{Si}]^0 - 0.258 [\% \text{Mn}] - \frac{[\% \text{Mn}]^2}{K_1 ((\% \text{MnO})^0 - Q[\% \text{Mn}])^2}} \quad (2-9-28)$$

(4) 假设  $\text{SiO}_2$  在渣中的扩散为限制性环节

$$\left. \frac{d[\% \text{SiO}_2]}{dt} \right|_{\max} = \frac{D_{\text{SiO}_2}}{\delta_s h_s} \frac{Q d[\% \text{Mn}]}{\frac{K_2 ((\% \text{MnO})^0 - Q[\% \text{Mn}])^2 ([\% \text{Si}]^0 - 0.258 [\% \text{Mn}])}{[\% \text{Mn}]^2} ((\% \text{SiO}_2)^0 + Q[\% \text{Mn}])} \quad (2-9-29)$$

其中:

$$K_2 = \frac{[\% \text{Mn}]^2 (\% \text{SiO}_2)}{(\% \text{MnO})^2 [\% \text{Si}]} \cdot Q' = \frac{1}{2} \left[ \frac{W_m}{W_s} \cdot \frac{M_{\text{SiO}_2}}{M_{\text{Mn}}} \right]$$

式 2-9-26~式 2-9-29 可以概括为以下解析式:

$$F_i([\% \text{Mn}]) = \frac{D_i}{\delta_i h_i} t$$

$i=1, 2, 3, 4$  分别代表在假设(1)、(2)、(3)、(4)条件下所推导的解析式。这些式子都有一个共同点,  $[\% \text{Mn}]$  的函数  $F_i([\% \text{Mn}])$  与时间  $t$  是线性关系。

实验验证:

(1)一定温度下,对不同的初始状态,将不同时间的  $[\% \text{Mn}]$  值代入式 2-9-26~式 2-9-29,对  $F_i([\% \text{Mn}]) = \frac{D_i}{\delta_i h_i} t (i=1, 2, 3, 4)$ , 进行数值积分,若某一关系式  $F_i$  与时间  $t$  为线性

关系(对  $i$  式,线性关系的标志是,不同时间  $t$ ,代入相应的  $[\% \text{Mn}]$ ,所得的  $\frac{D_i}{\delta_i h_i}$  为一常数)。

说明推导该关系式所做的假设成立,则该步骤在实验条件下为限制性环节。

注意,不可能存在 2 个或 2 个以上的关系式同时为线性关系。

这样就可确定哪一步是限制环节,由限制环节即可确定反应的速率。

(2)熔池的几何形状等条件改变,以上所确定的限制环节可能发生变化。

对以上例子的实验验证发现式 2-9-26 满足线性关系,所以  $[\text{Mn}]$  在钢液中的扩散是限制性环节。

## 附录:冶金物理化学试题

(1995年6月1日,北京科技大学冶金系94级硕士研究生期末考试试题)

一、简要回答下列问题(每题5分)

1. 已知  $G=H+PV$ ,  $H$ 、 $V$  皆是一次齐函数,  $G$  是几次齐函数。
2. 规则溶液对理想溶液一定是正偏差? 为什么?
3. 简述“混合过程基本方程”中每项的意义。
4. 什么是准稳态? 说明准稳态在冶金动力学中的应用。
5. 试举一个冶金过程中耦合反应的例子, 并简要说明可能出现的局部平衡。
6. Masson 模型在 Toop 模型基础上做了什么改进? 它对钢铁冶金理论的适用性如何?
7. Flood 模型的主要特点?
8. 混合偏摩尔自由能与标准溶解自由能有何区别?

二、(20分)若  $\text{CaO-SiO}_2$  二元系中存在一种稳定化合物  $\text{CaSiO}_3$ , 且  $(\text{Ca}^{2+} + \text{O}^{2-}) + (\text{SiO}_2) = (\text{CaSiO}_3)$ ,  $\Delta G^\circ = -3220 - 4.92T(\text{cal/mol})$ 。试用共存理论求  $1600^\circ\text{C}$  下,  $n_{\text{CaO}}^\circ = 3\text{mol}$ ,  $n_{\text{SiO}_2}^\circ = 1\text{mol}$  时,  $\text{CaO}$  和  $\text{SiO}_2$  的活度?

三、(20分)碱性炉渣炼钢过程有如下反应:  $2(\text{MnO}) + [\text{Si}] = 2[\text{Mn}] + (\text{SiO}_2)$ 。假设  $\text{Si}$  在钢中的扩散为限制性环节, 试推导其动力学模型(注:用“一段时间的限制性环节的确定方法”)。

四、(20分)一体系中存在  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  五种组分, 试用最小自由能原理写出确定该体系平衡组分的计算模型。



## **第三篇 冶金物理化学的应用**

现将从以下几个方面描述冶金物理化学的应用：

- (1) 气体与凝聚相的反应；
- (2) 气体与固相的反应；
- (3) 液液相的反应。

本篇的全部过程，紧紧围绕钢铁冶金过程的主要反应，如脱硫、碳、氧、磷，最后利用冶金物理化学的原理分析两个典型的例子，不锈钢的冶炼过程热力学分析、炼钢过程精炼（同时脱硫、脱磷）热力学及动力学模型。



# 第一章 冶金过程气体与凝聚相间的反应

反应过程特点如下:

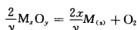
(1)参加反应的凝聚相大都是固相纯物质,在以纯物质为标准态时,它们的活度为1;恒温恒压下体系的平衡常数关系式中仅用温度及气相组分的分压(或体积浓度)作为热力学参数。

(2)可直观地用由  $\Delta G^\ominus$  计算出的平衡分压(或浓度)和温度构成的优势区图,确定凝聚相产物形成或稳定存在的热力学区域。

## 1.1 化合物分解

### 1.1.1 分解压

分解压一般是针对如下反应:



当  $\text{MCO}_3$ ,  $\text{MS}$ ,  $\text{M}_x\text{O}_y$ ,  $\text{MO}$ ,  $\text{M}$  都是纯凝聚相物质时,它们的活度都为1。上述分解反应的

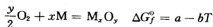
$$\begin{aligned}\Delta G^\ominus &= -RT \ln K \\ &= -RT \ln p_{\text{O}_2} \text{ (或 } p_{\text{CO}_2}, p_{\text{S}_2})\end{aligned}$$

即分解反应达到平衡时,分解出的气体的平衡分压称为化合物的分解压。

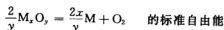
(1) 分解压的计算方法

由标准生成自由能计算

若化合物标准生成自由能反应(生成1mol物质的标准自由能称为标准生成自由能):



则分解反应



$$\Delta G^\ominus = -\frac{2}{y}\Delta G_f^\ominus$$

$$= -\frac{2}{y}a + \frac{2}{y}bT$$

$$= -RT \ln p_{O_2}$$

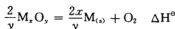
所以 
$$\ln p_{O_2} = \frac{2a}{yRT} - \frac{2b}{Ry} = \frac{A}{T} - B \quad (3-1-1)$$

其中 
$$A = \frac{2a}{Ry} \quad B = \frac{2b}{Ry}$$

(2) 分解压的影响因素

凝聚相物质的相变

对反应



1) 若 M 发生相变 (在  $T_m$  点, M 由固相变为液相)

$$M_{(s)} = M_{(l)} \quad \Delta H_m^\circ (\text{吸热} > 0)$$

$T < T_m$  时

$$\Delta H^\circ = \frac{2x}{y}H_{M(s)}^\circ + H_{O_2}^\circ - \frac{2}{y}H_{M_xO_y}^\circ$$

由等压方程式

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{d \ln p_{O_2}}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

即 
$$\left( \frac{d \ln p_{O_2}}{dT} \right)_{T < T_m} = \frac{\frac{2x}{y}H_{M(s)}^\circ + H_{O_2}^\circ - \frac{2}{y}H_{M_xO_y}^\circ}{RT^2} \quad (3-1-2)$$

$T > T_m$  时, 同理可得

$$\left( \frac{d \ln p_{O_2}}{dT} \right)_{T > T_m} = \frac{\frac{2x}{y}H_{M(l)}^\circ + \frac{2x}{y}\Delta H_m^\circ + H_{O_2}^\circ - \frac{2}{y}H_{M_xO_y}^\circ}{RT^2} \quad (3-1-3)$$

因为 
$$\Delta H_m^\circ > 0$$

所以 
$$\left( \frac{d \ln p_{O_2}}{dT} \right)_{T > T_m} > \left( \frac{d \ln p_{O_2}}{dT} \right)_{T < T_m} \quad (3-1-4)$$

即 M 由固态熔化变为液态后,  $M_xO_y$  的分解压  $p_{O_2}$  随温度的变化率增大。

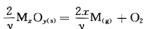
2) 若  $M_xO_y$  在  $T_m$  点相变

同理可证

$$\left(\frac{d\ln p_{O_2}}{dT}\right)_{T>T_m} < \left(\frac{d\ln p_{O_2}}{dT}\right)_{T<T_m} \quad (3-1-5)$$

即  $M_xO_y$  发生相变后,  $M_xO_y$  的分解压  $p_{O_2}$  随温度的变化率减少。

3) 若 M 在  $T_b$  点由液态变成气态, 即  $M_{(l)} = M_{(g)}$ , 则反应可写成



$$K = p_{O_2} p_M^{\frac{2x}{y}}$$

所以

$$p_{O_2} = \frac{K}{p_M^{\frac{2x}{y}}}$$

则当  $T > T_b$  后,  $M_xO_y$  的分解压随 M 的蒸汽压  $p_M$  的降低而升高。

注: 一般情况下,  $p_{O_2} \ll p_M$ 。

**例 3-1-1** 将  $MgO_{(s)}$  在真空度为 133Pa 的室内加热到 1400K, 试求  $MgO$  的分解压 ( $Mg$  的沸点为 1376K)

解: 由热力学数据表中查到



故



由  $\Delta G^\circ = -RT \ln K$

计算得,  $T = 1400K$  时,  $K = 7.1 \times 10^{-24}$

而真空室内总压 (133Pa)

$$p' = p'_{M(g)} + p'_{O_2} \approx p'_{M(g)}$$

即

$$p_{M(g)} = \frac{p'_{M(g)}}{p^\circ} = \frac{133}{1.01325 \times 10^5} = 1.31 \times 10^{-3}$$

所以

$$p_{O_2} = \frac{K}{p_{M(g)}^2} = \frac{7.1 \times 10^{-24}}{(1.31 \times 10^{-3})^2} = 4.14 \times 10^{-28}$$

或

$$p_{O_2} = p_{O_2} p^\circ = 4.14 \times 10^{-24} \times 1.01325 \times 10^5 = 4.14 \times 10^{-23} \text{ Pa}$$

若要增加  $p_{O_2}$ , 可采取抽真空的方法, 使总压 (即  $p_M$ ) 降低。

(3) 化合物的分散度

若化合物是微小颗粒时, 则计算其吉布斯自由能时, 表面能不能忽略。

对 K 个组分组成的体系, 吉布斯自由能

$$G = \sum_{B=1}^K (u_B n_B + \sigma_B A_B) \quad (3-1-6)$$

式中  $u_B$  ——组分  $B$  不考虑表面能时的化学势；

$\sigma_B$  ——组分  $B$  的表面能,  $\text{J}/\text{m}^2$ ；

$A_B$  ——组分  $B$  的表面积,  $\text{m}^2/\text{mol}$ ；

$n_B$  ——组分  $B$  的摩尔数。

此时,  $B$  的化学势  $u_B$

$$\begin{aligned} u_B &= \frac{\partial G}{\partial n_B} = u_{B(V)} + \sigma_B \frac{\partial A_B}{\partial n_B} \\ &= u_{B(V)} + \sigma_B \frac{\partial A_B}{\partial V} \frac{\partial V}{\partial n_B} \end{aligned} \quad (3-1-7)$$

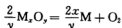
设固相  $B$  是半径为  $r$  的球体, 则

$$\frac{\partial A_B}{\partial V} = \frac{\partial(4\pi r^2)}{\partial(\frac{4}{3}\pi r^3)} = \frac{2}{r}$$

$$\frac{\partial V}{\partial n_B} = \bar{V}_B \quad (B \text{ 的偏摩尔体积})$$

所以 
$$u_B = u_{B(V)} + \frac{2\sigma_B}{r} \bar{V}_B \quad (3-1-8)$$

对  $M_xO_y$  为微小颗粒分解时



$$RT \ln K = -\Delta G^\circ$$

$$= \frac{2}{y} u_{M_xO_y}^\circ - \frac{2x}{y} u_M^\circ - u_{O_2}^\circ \quad (3-1-9)$$

$$= \frac{2}{y} u_{M_xO_y(V)}^\circ + \frac{2}{y} \frac{2\sigma_{M_xO_y}}{r} \bar{V}_{M_xO_y} - \frac{2x}{y} u_M^\circ - u_{O_2}^\circ$$

$$= \frac{2}{y} u_{M_xO_y(V)}^\circ - \frac{2x}{y} u_M^\circ - u_{O_2}^\circ + \frac{2}{y} \frac{2\sigma_{M_xO_y}}{r} \bar{V}_{M_xO_y}$$

亦即 
$$RT \ln p_{O_2} = RT \ln p_{O_2(V)} + \frac{2}{y} \frac{2\sigma_{M_xO_y}}{r} \bar{V}_{M_xO_y} \quad (3-1-10)$$

其中 
$$RT \ln p_{O_2(V)} = \frac{2}{y} u_{M_xO_y(V)}^\circ - \frac{2x}{y} u_M^\circ - u_{O_2}^\circ$$

是不考虑微小颗粒的分解压, 而  $\frac{2\sigma}{r} \bar{V} > 0$

可见, 微小颗粒的氧化物  $M_xO_y$  的分解压比原来(不是微小颗粒)增加了。可用下式表示。

$$RT \ln \frac{p_{O_2}}{p_{O_2(V)}} = \frac{2}{y} \frac{2\sigma_{M_xO_y}}{r} \cdot \bar{V}_{M_xO_y} \quad (3-1-11)$$

例 3-1-2 欲使氧化物  $M_xO_y$  的分解压增加 1%。颗粒半径应为多少?

设  $y=2, x=1$ 。取

$$\sigma_{M_xO_y} = 0.50 \text{ J/m}^2$$

$$\bar{V}_{M_xO_y} = 2 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$$

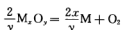
$$T = 1000 \text{ K}$$

$$\text{解: } r = \frac{2\sigma_{M_xO_y} \bar{V}_{M_xO_y}}{RT \ln \frac{p_{O_2}}{p_{O_2(V)}}} = \frac{2 \times 0.5 \times 2 \times 10^{-5}}{8.314 \times 1000 \times \ln 1.01} = 2.5 \times 10^{-7} \text{ m}$$

由计算可以看出,欲使氧化物  $M_xO_y$  的分解压增加,颗粒的半径应该减少到  $10^{-7} \text{ m}$ ,这是一个很小的数。

### 1.1.2 分解反应的优势区图(Predominance area diagram)

反应:



$$\Delta G^\circ = -RT \ln p_{O_2}$$

作  $p_{O_2(\text{分})} \sim T$  图,以曲线为界可得两个区域,如图 3-1-1 所示。

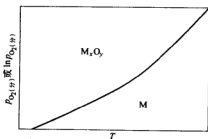


图 3-1-1 分解反应的优势区图

(1) 曲线之上是  $M_xO_y$  的稳定区。因为该区域内  $p_{O_2} > p_{O_2(\text{分})}$

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta G^\circ + RT \ln p_{O_2} \\ &= -RT \ln p_{O_2(\text{分})} + RT \ln p_{O_2} \end{aligned}$$

$$= RT \ln \frac{p_{O_2}}{p_{O_2(\text{分})}} > 0 \quad (3-1-12)$$

所以,反应逆向进行,向生成  $M_xO_y$  方向进行。

(2) M 的稳定区

$$\begin{aligned} p_{O_2} &< p_{O_2(\text{分})} \\ \Delta G &= \Delta G^\circ + RT \ln p_{O_2} \\ &= -RT \ln p_{O_2(\text{分})} + RT \ln p_{O_2} \\ &= RT \ln \frac{p_{O_2}}{p_{O_2(\text{分})}} < 0 \end{aligned} \quad (3-1-13)$$

所以,反应正向进行,在该区域,  $M_xO_y$  分解生成 M。

(3)  $p_{O_2(\text{分})} \sim T$  线上,反应达到平衡。

### 1.1.3 化合物的开始分解温度与沸腾温度

在  $M_xO_y$  的优势区图中,如图 3-1-2 所示。

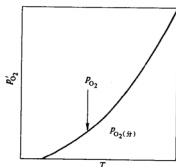


图 3-1-2 氧化物开始分解温度

在  $M_xO_y$  的稳定区内  $p_{O_2} > p_{O_2(\text{分})}$ , 欲使  $M_xO_y$  分解的方法有二。一是保持温度不变,降低气相氧分压。使  $p_{O_2} \leq p_{O_2(\text{分})}$ ; 二是外界氧压  $p_{O_2}$  不变,升高温度。此种方法有 2 种情况。

(1) 升高温度,如图 3-1-3 所示。使温度增加到  $p_{O_2} \geq p_{O_2(\text{分})}$  时,其温度叫氧化物  $M_xO_y$  的开始分解温度。

由 
$$\ln p_{O_2(\text{分})} = \frac{A}{T} - B$$



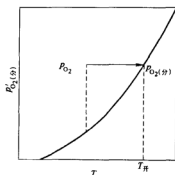


图 3-1-3 升高温度求开始分解温度

所以

$$T_{\#} = \frac{A}{\ln p_{O_2}^{(g)} + B} \quad (3-1-14)$$

(2) 若  $p_{O_2} = 1$ 。升高温度, 使  $p_{O_2}^{(g)}$  增加到  $p_{O_2}^{(g)} = 1$  时的温度, 叫氧化物的沸腾温度, 如图 3-1-4 所示。

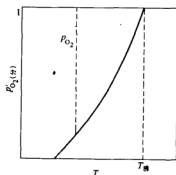


图 3-1-4 求沸腾温度示意图

$$T_{\#} = \frac{A}{\ln p_{O_2} + B} = \frac{A}{B} \quad (3-1-15)$$

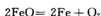
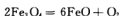
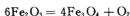
#### 1.1.4 氧化物分解原则

对于同一金属元素, 若其能形成不同价位的氧化物, 则其分解过程有如下原则:

(1) 稳定性原则: 温度升高时, 结构比较简单的低价(含氧原子数少)的氧化物稳定存在; 低温时, 则是结构比较复杂的氧化物稳定存在。

(2) 逐级转变原则: 高价氧化物在温度升高时放出氧, 依次突跃地经过体系中所有低价氧化物, 直至零价(金属)。

例如:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  分解反应



(3) 最低价氧化物存在原则: 最低价氧化物在转变过程中有其出现的最低温度。高于此温度才能出现。而低于此温度在转变过程中不能出现。

例如, 铁的氧化物, 最低价为  $\text{FeO}$ 。出现  $\text{FeO}$  的最低温度为  $570^\circ\text{C}$ 。



以上原则可体现在铁氧化物分解的优势区图中, 如图 3-1-5 所示。

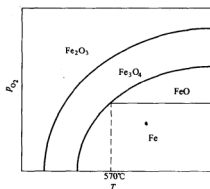


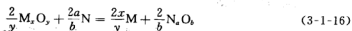
图 3-1-5 铁的氧化物优势区图

## 1.2 固体氧化物的间接还原

### 1.2.1 固体还原剂对氧化物还原的热力学原理

以分解压为例, 导出还原反应的热力学条件。

若用还原剂  $\text{N}$  还原  $\text{M}_x\text{O}_y$  时,



可以是以下反应组合

$$\frac{2}{b}N_aO_b = \frac{2a}{b}N + O_2 \quad \Delta G_1^0 = -RT \ln p_{O_2(N_aO_b)} \quad (3-1-17)$$

$$\frac{2}{y}M_xO_y = \frac{2x}{y}M + O_2 \quad \Delta G_2^0 = -RT \ln p_{O_2(M_xO_y)} \quad (3-1-18)$$

$$\Delta G^0 = \Delta G_2^0 - \Delta G_1^0$$

$$\begin{aligned} \Delta G &= RT \left( \ln \frac{a_{N_aO_b}^{2/b} a_M^{2x/y}}{a_N^{2a/b} a_{M_xO_y}^{2/y}} \right) - RT \ln K \\ &= -RT \ln K + RT \ln J \end{aligned}$$

上式中

$$K = \frac{K_{M_xO_y}}{K_{N_aO_b}}$$

当参加反应各物质是纯态时,  $a_{M_xO_y}$ ,  $a_N$ ,  $a_M$ ,  $a_{N_aO_b}$  皆等于 1。

$$K_{M_xO_y} = p_{O_2(M_xO_y)}$$

$$K_{N_aO_b} = p_{O_2(N_aO_b)}$$

$$\text{所以} \quad \Delta G = \Delta G^0 = -RT \ln K \quad (3-1-19)$$

$$= -RT [\ln p_{O_2(M_xO_y)} - \ln p_{O_2(N_aO_b)}]$$

$$= RT [\ln p_{O_2(N_aO_b)} - \ln p_{O_2(M_xO_y)}]$$

由此得以下结论:

(1) 如  $p_{O_2(N_aO_b)} < p_{O_2(M_xO_y)}$  时,  $\Delta G(\Delta G^0) < 0$

即  $N_aO_b$  氧化物的分解压小于  $M_xO_y$  氧化物的分解压时, N 是还原剂, 且还原反应可以自动进行。

(2) 如  $p_{O_2(N_aO_b)} = p_{O_2(M_xO_y)}$  时,  $\Delta G^0 = 0$

氧化物还原反应达平衡, 此时的温度叫氧化物的开始还原温度。

各种氧化物的还原有如下规律:

(1) 在氧势图上(见第一篇的氧势图), 将氧化物的还原分为 3 类:

1) 在  $CO_2$  (或  $H_2O_{(g)}$ ) 的  $\Delta G^0-T$  直线以上的氧化物均能被 CO 及  $H_2$  还原。如 CuO 等, 称易还原氧化物。

2) 在 CO 的  $\Delta G^0-T$  以上的氧化物均能被固体碳还原。但不一定能为 CO 还原。如 Cr, Nb, V, Si 的氧化物等, 称为中等还原氧化物。

3) 难还原氧化物, 在很高的温度才能被 C 还原的, 如 CaO, MgO,  $Al_2O_3$  等。

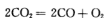
(2) 以上仅对反应在标准态的讨论得出的结论, 实际情况应具体分析。

例如,  $\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2$

从以下二式所得,



$$\Delta G_1^\circ = -RT \ln p_{\text{O}_2(\text{FeO})}$$



$$\begin{aligned} \Delta G_2^\circ &= -RT \ln p_{\text{O}_2(\text{CO}_2)} \left( \frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}} \right)^2 \\ &= -RT \ln p_{\text{O}_2(\text{CO}_2)} - 2RT \ln \frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}} \end{aligned}$$

当 FeO 和 Fe 皆为纯物质时,

因为  $\Delta G_1^\circ > \Delta G_2^\circ$

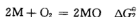
所以 CO 不能在标准状态 ( $p_{\text{CO}}=1, p_{\text{CO}_2}=1$ ) 下还原 FeO。但实际高炉状态并非  $p_{\text{CO}}=1, p_{\text{CO}_2}=1$ , 而是

$$\frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}} > 1$$

所以  $RT \ln p_{\text{O}_2(\text{CO}_2)} = -\Delta G_2^\circ - 2RT \ln \frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}}$  降低了, 降低到  $RT \ln p_{\text{O}_2(\text{FeO})}$  之下, 此时 CO 就可还原 FeO 了。

### 1.2.2 气体(CO, H<sub>2</sub>)还原剂对氧化物还原的热力学

用 C 作还原剂的反应叫直接还原, 而用 CO 作还原剂的称间接还原。



所以  $\text{MO} + \text{CO} = \text{M} + \text{CO}_2 \quad \Delta G^\circ = \frac{1}{2}(\Delta G_1^\circ - \Delta G_2^\circ)$

$$\Delta H^\circ = \frac{1}{2}(-563770 - \Delta H_2^\circ)$$

式中  $-563770$ ——反应 1 的焓变, J。

$$K = \frac{a_{\text{M}} a_{\text{CO}_2}}{a_{\text{MO}} a_{\text{CO}}} = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}} = \frac{\% \text{CO}_2}{\% \text{CO}}$$

$$\% \text{CO}_2 = \% \text{COK} = (100 - \% \text{CO}_2) K$$

$$\% \text{CO}_2 = \frac{100K}{1+K}$$

$$\%CO = \frac{100}{1+K}$$

CO 还原 MO 的优势区图如图 3-1-6 所示。

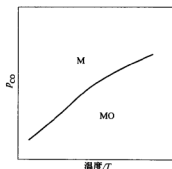


图 3-1-6 CO 还原 MO 优势区图

(1) 在优势区图上, 平衡曲线趋势与反应的  $\Delta H^\circ$  有关(因为  $\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$ )

若反应为吸热( $\Delta H^\circ > 0$ )。平衡曲线向右下降。

若反应为放热( $\Delta H^\circ < 0$ )。平衡曲线向右上升。

证明:

因为 
$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

所以 
$$\frac{1}{K} \frac{dK}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

而 
$$K = \frac{100 - \%CO}{\%CO} = \frac{100}{\%CO} - 1$$

代入  $\frac{dK}{dT} = K \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$  中, 得

$$-100(\%CO)^{-2} \frac{d(\%CO)}{dT} = \left( \frac{100}{\%CO} - 1 \right) \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

$$\frac{d(\%CO)}{dT} = -\frac{1}{100}(\%CO)^2 \left( \frac{100}{\%CO} - 1 \right) \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

或 
$$\frac{d(\%CO)}{dT} = -(\%CO) \left( 1 - \frac{\%CO}{100} \right) \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (3-1-20)$$

因为  $\%CO > 0, \left( 1 - \frac{\%CO}{100} \right) > 0$

所以  $\Delta H^\circ > 0$  则  $\frac{d(\%CO)}{dT} < 0$  平衡曲线向右下降。

$$\Delta H^{\circ} < 0 \quad \text{则} \quad \frac{d(\%CO)}{dT} > 0 \quad \text{平衡曲线向右上升}$$

(2) 平衡曲线在图中位置与  $K$  值大小有关。

当  $K \ll 1$ ,  $\%CO \approx 100$  故平衡曲线靠近上方,  $MO$  是难还原氧化物。

当  $K \gg 1$ ,  $\%CO_2 \approx 100$  故平衡曲线靠近下方,  $MO$  是易还原氧化物。

### 1.2.3 CO 还原氧化铁的平衡图(叉子曲线)

氧化铁的分解遵循逐级转变原则,其还原也是逐级的,在  $570^{\circ}\text{C}$  以下及以上有不同的转变顺序,因此其还原也是如此,如图 3-1-7 所示。

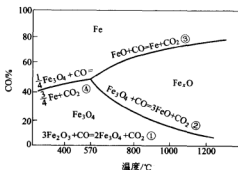


图 3-1-7 叉子曲线

$$t < 570^{\circ}\text{C} \quad 3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} = 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2 \quad \Delta G_1^{\circ} = -52130 - 41.0T$$

$$\frac{1}{4}\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} = \frac{3}{4}\text{Fe} + \text{CO}_2 \quad \Delta G_2^{\circ} = -1030 - 2.96T$$

$$t > 570^{\circ}\text{C} \quad 3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} = 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2 \quad \Delta G_1^{\circ} = -52130 - 41.0T$$

$$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} = 3\text{FeO} + \text{CO}_2 \quad \Delta G_3^{\circ} = 35380 - 40.16T$$

$$\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2 \quad \Delta G_4^{\circ} = -13160 + 17.21T$$

可以计算:  $K_1 \gg 1$ 。所以,  $\%CO_{\text{平}} \rightarrow 0$ 。其平衡线在最下,几乎在图上表达不出来。

而  $K_2 \sim K_4 = 0.3 \sim 9$ ,  $\%CO_{\text{平}}$  如图 3-1-7 所示,形成一个类似“叉子”的曲线。

### 1.2.4 $\text{H}_2$ 还原氧化铁的平衡

与 CO 还原氧化铁类似,如图 3-1-8 所示。

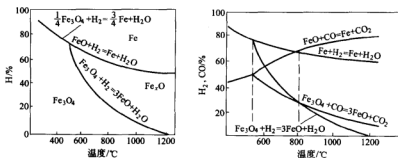
$$t < 570^{\circ}\text{C} \quad 3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 = 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} \quad \Delta G_1^{\circ} = -15547 - 74.40T$$

$$\frac{1}{4}\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 = \frac{3}{4}\text{Fe} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} \quad \Delta G_2^{\circ} = 35580 - 30.40T$$

$$t > 570^{\circ}\text{C} \quad 3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 = 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} \quad \Delta G_1^{\circ} = -15547 - 74.40T$$

$$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 = 3\text{FeO} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} \quad \Delta G_3^{\circ} = 71940 - 73.62T$$

$$\text{FeO} + \text{H}_2 = \text{Fe} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} \quad \Delta G_4^{\circ} = 23430 - 16.16T$$

图 3-1-8  $H_2$  还原氧化铁的平衡图

由 
$$K = \frac{\%H_2O}{\%H_2}$$

所以 
$$\%H_2 = \frac{100}{1+K}$$

$$\%H_2O = \frac{100K}{1+K}$$

讨论:

(1) 由  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ , 曲线的变化趋势与  $\Delta H^\circ$  的关系和 CO 还原情况一致;

$$\left. \begin{aligned} \Delta H_1^\circ &= -15547 < 0 \\ \Delta H_2^\circ &= 35550 > 0 \\ \Delta H_3^\circ &= 71940 > 0 \\ \Delta H_4^\circ &= 23430 > 0 \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{曲线向上升} \\ \text{曲线向下降} \end{array}$$

(2) 在  $810^\circ\text{C}$ , 即  $T=1083\text{K}$ , 可以验证, 反应 3, 4 与 CO 还原的 3, 4 平衡常数相等。

$$(\%CO_{\text{平}}) = (\%H_{2\text{平}})$$

此时, CO 与  $H_2$  有相同的还原能力。

$$\begin{array}{lll} t < 810^\circ\text{C} & (\%CO_{\text{平}}) < (\%H_{2\text{平}}) & \text{CO 的还原能力大于 } H_2 \\ t > 810^\circ\text{C} & (\%CO_{\text{平}}) > (\%H_{2\text{平}}) & \text{CO 的还原能力小于 } H_2 \end{array}$$

## 1.2.5 固体氧化物间接还原动力学——氧化铁还原的一界面模型

固体氧化物间接还原的特点:

(1) 热力学特征(逐级性)

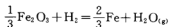
铁矿石或高价氧化物的间接还原(即为  $CO, H_2$  所还原)在热力学上是逐级进行的, 即首先形成低价氧化物。而后再经过价数更低的氧化物转变为金属。如铁矿石中氧化物的还原顺序:  $Fe_2O_3 | Fe_3O_4 | FeO | Fe$

(2) 动力学特征(分层性)

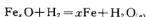
致密的固体氧化物自内向外可能有多层氧化物层组成。如对铁矿石:  $\text{Fe}_2\text{O}_3 | \text{Fe}_3\text{O}_4 | \text{Fe}_2\text{O}_3 | \text{Fe}$ , 逐级和分层是同步的, 形成 3 个界面(三界面模型)。亦可能在还原时仅出现逐级性而无明显分层性。如铁矿石  $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Fe}_3\text{O}_4, \text{Fe}_2\text{O}_3 | \text{Fe}$  只有一个界面(一界面模型)。

一界面模型:

$\text{H}_2$  或  $\text{CO}$  为还原剂时的反应为



或



问题: 半径为  $r_0$  的矿球, 上述反应在半径  $r$  的界面上进行, 界面总是  $\text{Fe} | \text{Fe}_2\text{O}_3$  (或  $\text{Fe}_2\text{O}$ ), 即已还原的包围未反应的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (或  $\text{Fe}_2\text{O}$ )。

浓度为  $c_0$  的  $\text{H}_2$ , 以流速  $V_0 (\text{m}^3/\text{min})$  向矿球表面流动。(1) 通过矿球周围的气相边界层; (2) 通过已还原的铁层向矿球内的反应界面扩散; (3) 在界面发生化学反应。即经过以上 3 个环节, 完成反应。设

矿球表面  $\text{H}_2$  浓度为  $c_1$ ;

反应界面  $\text{H}_2$  浓度为  $c$ ;

反应平衡浓度为  $c^*$ 。

如图 3-1-9 所示, 以上 3 个环节的速率式如下:

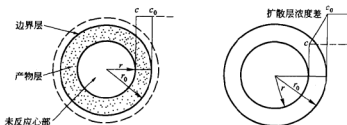


图 3-1-9 气固相反应模型图

气相边界层内扩散: 
$$J_1 = 4\pi r_0^2 \beta (c_0 - c_1) \quad (3-1-21)$$

还原铁层孔隙内扩散: 
$$J_2 = 4\pi D_e \frac{r_0 r}{r_0 - r} (c_1 - c) \quad (3-1-22)$$

界面化学反应: 
$$\bar{r}_c = 4\pi r^2 k_+ \left(1 + \frac{1}{K}\right) (c - c^*) \quad (3-1-23)$$

式中  $\beta$  —— 气相边界层内  $\text{H}_2$  的传质系数,  $\beta = \frac{D}{\delta}$ ;

$D$  —— 气相边界层内  $\text{H}_2$  的扩散系数,  $\text{m}^2/\text{s}$ ;

$\delta$  —— 气相边界层的厚度,  $\text{m}$ ;

$D_e$  —— 气相边界层内  $\text{H}_2$  的有效扩散系数,  $D_e = D\epsilon$ ;



- $\epsilon$  ——还原铁层内的孔隙度；  
 $\xi$  ——还原铁层内的迷宫系数；  
 $k_+$  ——还原反应正反应的速率常数；  
 $K$  ——还原反应平衡常数。

3个环节以准稳态进行时,各环节速率等于总反应过程速率:

$$\bar{r} = J_1 = J_2 = \bar{r}_i$$

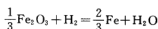
联立三式,消去  $c_i, c_o$ 。得

$$\bar{r} = \frac{4\pi r_0^2}{\frac{1}{\beta} + \frac{r_0}{D_e} \frac{r_0 - r}{r} + \frac{K}{k_+ (1+K)} \frac{r_0^2}{r^2}} (c_o - c^*) \quad (3-1-24)$$

由  $r = r_0(1-R)^{1/3}$  代入,  $R$  是铁矿石的还原率,得:

$$-\frac{dn}{dt} = \frac{4\pi r_0^2}{\frac{1}{\beta} + \frac{r_0}{D_e} \left[ \frac{1}{(1-R)^{1/3}} - 1 \right] + \frac{K}{k_+ (1+K)} \frac{1}{(1-R)^{2/3}}} (c_o - c^*) \quad (3-1-25)$$

式中,  $n$  可看作是矿球内氧的摩尔数,因还原反应



$$\frac{dn_{\text{H}_2}}{dt} = \frac{dn_o}{dt} = \frac{dn}{dt}$$

$$\begin{aligned} \text{而} \quad -\frac{dn_o}{dt} &= -4\pi r_0^2 (1-R)^{2/3} \rho_0 \frac{d}{dt} [r_0 (1-R)^{1/3}] \\ &= \frac{4}{3} \pi r_0^3 \rho_0 \frac{dR}{dt} \end{aligned} \quad (3-1-26)$$

式中  $\rho_0$  ——矿球内的氧密度,  $\text{mol/m}^3$ 。

$$\frac{4}{3} \pi r_0^3 \rho_0 \frac{dR}{dt} = \frac{4\pi r_0^2}{\frac{1}{\beta} + \frac{r_0}{D_e} \left[ \frac{1}{(1-R)^{1/3}} - 1 \right] + \frac{K}{k_+ (1+K)} \frac{1}{(1-R)^{2/3}}} (c_o - c^*) \quad (3-1-27)$$

整理后,两边做定积分,得

$$\begin{aligned} \int_0^R \frac{\rho_0 r_0}{3(c_o - c^*)} \left\{ \frac{1}{\beta} + \frac{r_0}{D_e} \left[ \frac{1}{(1-R)^{1/3}} - 1 \right] \right. \\ \left. + \frac{K}{k_+ (1+K)} (1-R)^{-2/3} \right\} dR = \int_0^t dt \end{aligned} \quad (3-1-28)$$

积分得

$$\begin{aligned} t = \frac{\rho_0 r_0}{3(c_o - c^*)} \left\{ \frac{R}{3\beta} + \frac{r_0}{6D_e} [1 - 3(1-R)^{1/3} + 2(1-R)] \right. \\ \left. + \frac{K}{k_+ (1+K)} [1 - (1-R)^{1/3}] \right\} \end{aligned} \quad (3-1-29)$$

$$\text{或} \quad t = \frac{\rho_0 r_0}{c_0 - c^*} f(R) \quad (3-1-30)$$

实际上,上式中  $f(R)$  内的三项分别代表气相边界层扩散阻力、铁层内扩散阻力以及界面反应阻力。

讨论:

(1) 当反应温度不太高,而还原层内孔隙度较高,气流速比较高时,两个扩散阻力可以忽略,整个过程速率为界面反应限制,此时

$$t = \frac{\rho_0 r_0}{(c_0 - c^*)} \frac{K}{k_+ (1 + K)} [1 - (1 - R)^{1/3}] \quad (3-1-31)$$

特点:

1) 矿球完全还原的时间为  $t_0$  (还原率  $R=1$ )

$$t_0 = \frac{\rho_0 r_0}{(c_0 - c^*)} \frac{K}{k_+ (1 + K)} \quad (3-1-32)$$

式中  $t_0$  与半径  $r_0$  的一次方成正比。

2)  $k_+$  可由  $t \sim f(R)$  曲线斜率来求。

(2) 反应温度较高。还原层较致密。全部过程速率为还原层内扩散限制。

$$t = \frac{\rho_0 r_0^2}{6D_e (c_0 - c^*)} [3 - 2R - 3(1 - R)^{2/3}] \quad (3-1-33)$$

1) 矿球完全还原时间 ( $R=1$ )

$$t_0 = \frac{\rho_0 r_0^2}{6D_e (c_0 - c^*)} \quad (3-1-34)$$

式中  $t_0$  与半径  $r_0$  的平方成正比。

2)  $D_e$  可由  $t \sim F(R)$  斜率求。

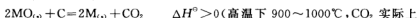
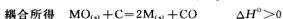
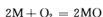
3) 如果界面反应与内扩散混合限制时

$$t = \frac{\rho_0 r_0}{3(c_0 - c^*)} \left\{ \frac{r_0}{6D_e} [3 - 2R - 3(1 - R)^{2/3}] + \frac{K}{k_+ (1 + K)} [1 - (1 - R)^{1/3}] \right\} \quad (3-1-35)$$

### 1.3 固体氧化物直接还原

#### 1.3.1 直接还原热力学

直接还原是用固体  $c$  还原固体氧化物,还原反应为



不存在, 所以这一反应实际上发生在较低温度)。

$$K = \frac{\% \text{CO}}{100} p = p_{\text{CO}}$$

$$\text{或} \quad \% \text{CO} = \frac{100K}{p}$$

由等压方程式

$$\frac{\partial \ln p_{\text{CO}}}{\partial T} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} > 0 \quad (3-1-36)$$

——直接还原平衡曲线形状的判别式

所以,  $T \uparrow, p_{\text{CO}} \uparrow$ 。其优势区图如图 3-1-10 所示。

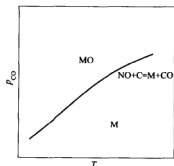
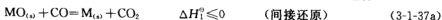


图 3-1-10 直接还原的  $p_{\text{CO}}-T$  图

### 1.3.2 直接还原反应的机理

直接还原反应的机理——二步理论, 间接还原反应和 C 的气化反应的组合。



这就是直接还原的二步理论, 当体系中有微量的 CO 时, 即还原 MO, 生成 CO<sub>2</sub>, 而 CO<sub>2</sub> 与 C 反应形成二倍的 CO, CO 再与 MO 反应, 此时的 CO<sub>2</sub> 的量就增加了一倍, 周而复始, 使 CO 的还原能力成倍增加。体系中只要有固体还原物 C, 直接还原就剧烈地进行下去, 况且, 越来越快。注意, 最终消耗的不是 CO, 而是 C。

## 1.3.3 C 的气化反应

从以上可以看出,碳的气化反应在直接还原起着关键作用,在此有必要重点研究。



$$K = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}} = \frac{\left(\frac{\% \text{CO}}{100}\right)^2 p^2}{\frac{\% \text{CO}_2}{100} p}$$

$$\text{当 } p = 1 \text{ 时, } K = \frac{\% \text{CO}}{100(100 - \% \text{CO})}$$

$$\ln K = 2 \ln \% \text{CO} - \ln 100 - \ln(100 - \% \text{CO})$$

$$\begin{aligned} \frac{d \ln K}{dT} &= \frac{2 d \ln \% \text{CO}}{dT} - \frac{d \ln(100 - \% \text{CO})}{dT} \\ &= \frac{2}{\% \text{CO}} \frac{d \% \text{CO}}{dT} + \frac{1}{100 - \% \text{CO}} \frac{d \ln \% \text{CO}}{dT} \\ &= \frac{200 - \% \text{CO}}{\% \text{CO}(100 - \% \text{CO})} \frac{d \% \text{CO}}{dT} \end{aligned}$$

由等压方程式

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

所以

$$\begin{aligned} \frac{200 - \% \text{CO}}{\% \text{CO}(100 - \% \text{CO})} \frac{d \% \text{CO}}{dT} &= \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \\ \frac{d \% \text{CO}}{dT} &= \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \frac{\% \text{CO}(100 - \% \text{CO})}{200 - \% \text{CO}} \end{aligned}$$

而

$$\frac{\% \text{CO}(100 - \% \text{CO})}{200 - \% \text{CO}} > 0$$

所以  $\Delta H^\circ > 0$  时,  $\frac{d \% \text{CO}}{dT} > 0$ , 所以随着温度的提高, 平衡的 CO 量增加, 实验结果也证实了这一点。

根据实验得出, 平衡曲线  $\% \text{C} \sim T$  呈 S 形, 实际上, 数学上也能证实这一点, 只要求  $\% \text{CO}$  对  $T$  的二阶导数, 即可证明, 如图 3-1-11 所示。

1.3.4 直接还原反应的平衡图 ( $\% \text{CO}$ )— $T$ 

对反应式 3-1-37a 与反应式 3-1-37b 组合, 可得出直接还原反应式 3-1-38, 反应中平衡

浓度关系如(%CO)- $T$ 图,如图3-1-11所示。

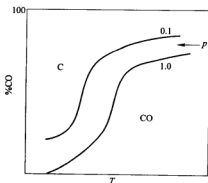


图 3-1-11  $C + CO_2 = 2CO$  的优势区图

对一定压力  $p$  下,

$$\text{反应式 3-1-37a: } K_1 = \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}} = \frac{\frac{\%CO_2}{100} p}{\frac{\%CO}{100} p} = \frac{\%CO_2}{\%CO} = \frac{100 - \%CO}{\%CO}$$

曲线(1)是反应式 3-1-37a 的平衡线

$$K_2 = \frac{(\%CO)^2 p}{100(100 - \%CO)}$$

曲线(2)是反应式 3-1-37b 在恒压下的平衡线,如图 3-1-12 所示。若曲线(1)与曲线(2)平衡的 %CO 相等时,联立求得

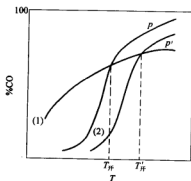


图 3-1-12 在直接还原中间接还原  
与碳的气化的关系

$$p = \frac{100}{\%CO} K_1 K_2$$

$$= \frac{100}{\%CO} \exp \left[ -\frac{\Delta G_1^\circ + \Delta G_2^\circ}{RT} \right]$$

或

$$p \%CO = 100 \exp \left[ -\frac{\Delta G_1^\circ + \Delta G_2^\circ}{RT} \right]$$

讨论:

(1) 对一定压力下, 曲线(1)与曲线(2)交点(两平衡线交点)称为氧化物直接还原的开始还原温度( $T_{\pi}$ )。

$T > T_{\pi}$ , 反应式 3-1-37a 进行。即间接还原反应发生。MO 被 CO 还原成 M。

$T < T_{\pi}$ , 反应式 3-1-37b 进行。CO<sub>2</sub> 不断将 C 氧化成 CO。

(2) 总压  $p$  增加至  $p'$ , 由于反应式 3-1-37b 平衡线下移。直接还原的开始还原温度  $T_{\pi}$  增加至  $T'_{\pi}$ 。

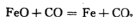
另由上式可得, 右边在温度一定时是一个常数。

所以, 随着总压  $p \uparrow$ , ( $\%CO$ ) $_{\pi} \downarrow$ 。

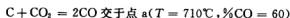
### 1.3.5 氧化铁直接还原平衡图

利用氧化铁间接还原的叉子曲线加上碳的气化反应可以得到氧化铁直接还原的平衡图。以下重点讨论( $p = 1.01325 \times 10^5$  Pa)的情况。

曲线④反应



与碳的气化反应



间接还原的叉子曲线与碳的气化反应线交点为 ( $T = 656^\circ C, \%CO = 42.4$ ) 及 ( $T = 710^\circ C, \%CO = 60\%$ )

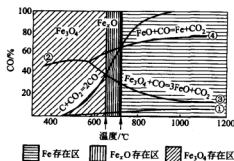


图 3-1-13 氧化铁间接还原与碳气化反应关系

如图 3-1-13 所示:

$T > 710^\circ\text{C}$ , 反应为  $\text{FeO} \longrightarrow \text{Fe}$ 。FeO 还原为 Fe (稳定相是 Fe)

$656^\circ\text{C} < T < 710^\circ\text{C}$ , 反应  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \longrightarrow \text{FeO}$ 。(稳定相是 FeO)

$T < 656^\circ\text{C}$ , C 气化反应发生。C  $\longrightarrow$  CO。(稳定相是  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )

**例 3-1-3** 确定  $p = 1.0135 \times 10^5 \text{ Pa}$  及  $p = 2.5 \times 10^5 \text{ Pa}$ 。固体碳还原  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  到 Fe 的还原开始温度。

**解:**  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的还原开始温度是 FeO 的间接还原曲线与碳的气化反应曲线交点温度。  
反应



二式联立, 消去 %CO, 得

$$p = K_1 K_2 + K_1^2 K_2 = K_1 K_2 (1 + K_1)$$

$$\lg p = \lg K_1 + \lg K_2 + \lg(1 + K_1)$$

而  $\lg K_1 = -\frac{687}{T} - 0.90$

$$\lg K_2 = -\frac{8990}{T} + 9.27$$

所以  $K_1 = 10^{-\frac{687}{T} - 0.90} = 0.126 \times 10^{-\frac{687}{T}}$

$$\lg p = -\frac{8303}{T} + 8.37 + \lg(1 + 0.126 \times 10^{-\frac{687}{T}})$$

当  $p = 1$  时,  $-\frac{8303}{T} + 8.37 + \lg(1 + 0.126 \times 10^{-\frac{687}{T}}) = 0$

解得,  $T = 966\text{K}$

而当  $p = 2.5$  时,  $\lg p = \lg 2.5 = 0.4 - \frac{8303}{T} + 8.37 + \lg(1 + 0.126 \times 10^{-\frac{687}{T}}) = 0.4$

解得,  $T = 1016\text{K}$

可见, 当总压强由 1 增加到 2.5 时, 开始还原温度由 966K 增加到 1016K。

## 第二章 气体与金属熔体、熔渣反应

本章主要讲气体在钢液中溶解的热力学及动力学；硫、氧、磷在渣中溶解反应。气体在渣中的溶解度很小，在工程中的计算数量级一般用  $1 \times 10^{-6}$  和  $\text{cm}^3/100\text{g}$  表示。

$$\begin{aligned}
 1\text{cm}^3 \text{H}_2 &= \frac{10^{-3}\text{l}}{22.4\text{l/mol}} \\
 &= \frac{10^{-3}}{22.4} \text{mol} \frac{2\text{g}}{\text{mol}} \times 10^{-3} \\
 &= 0.089 \times 10^{-6} \text{kg} \quad (\text{标准状态下}) \\
 1\text{cm}^3 \text{N}_2 &= \frac{10^{-3}}{22.4} \times 28 \times 10^{-3} \\
 &= 1.25 \times 10^{-6} \text{kg} \quad (\text{标准状态下})
 \end{aligned}$$

所以，在标准状态下，氢气和氮气在钢液中溶解的体积与它们各自的质量百分含量之间关系为：

$$1\text{cm}^3 \text{H}_2/100\text{kg} = 0.89 \times 10^{-6} \%$$

$$1\text{cm}^3 \text{N}_2/100\text{kg} = 12.5 \times 10^{-6} \%$$

$$\text{一般地} \quad 1\text{cm}^3 X_2/100\text{kg} = \frac{M_{X_2}}{22.4} \times 10^{-6} \% \quad (3-2-1)$$

### 2.1 气体在金属中溶解热力学

平方根定律(或 Sieverts 定律)：气体在金属中是单原子状。其溶解反应：

$$\frac{1}{2} X_{2(g)} = [X]$$

式中  $X_{2(g)}$  ——  $\text{H}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2$ 。

所以

$$K = \frac{a_X}{p_{X_2}^{1/2}} = \frac{f_X [\%X]}{p_{X_2}^{1/2}}$$



当

$$f_x = 1, [\%x] = K \sqrt{p_{x_2}}$$

即一定温度下,双原子气体在金属中的溶解与该气体分压的平方根成正比。故称为平方根定律。

### 氢、氮在钢液中的溶解

由溶解平衡计算的氢、氮在钢液中的溶解与温度的关系:

$$\begin{cases} \lg[\%H] = -\frac{1900}{T} - 1.577 \\ \lg[\%N] = -\frac{188.1}{T} - 1.246 \end{cases} \quad (3-2-2)$$

**例 3-2-1** 试计算氢在1560℃及  $p'_{H_2} = 0.3 \times 10^5 \text{ Pa}$  时钢液中氢的溶解量。钢液成分为 0.85% C, 0.3% Mn, 0.3% Si, 4.0% Cr, 6.0% W, 2.0% V, 5.0% Mo。

解:

$$[\%H_2] = \frac{K_H}{f_H} p_{H_2}^{1/2}$$

$$\lg[\%H_2] = \lg K_H + 0.5 \lg p_{H_2} - \lg f_H$$

因为  $\lg[K_H] = -\frac{1900}{T} - 1.577$

$$= -\frac{1900}{1833} - 1.577$$

$$= -2.614$$

$$\lg f_H = \sum e_H^j [\%j]$$

$$= e_H^H [\%H] + e_H^C [\%C] + e_H^{Mn} [\%Mn] + e_H^{Si} [\%Si] +$$

$$e_H^{Cr} [\%Cr] + e_H^W [\%W] + e_H^V [\%V] + e_H^{Mo} [\%Mo]$$

$$= 0.0173$$

$$\lg[\%H] = -2.614 + 0.5 \lg \frac{0.3 \times 10^5}{1.01325 \times 10^5} - 0.0173$$

$$= -2.893$$

$$[\%H] = 0.0013$$

$$\begin{aligned}
 [\text{H}] &= 0.0013\% \\
 &= 13 \times 10^{-6} \\
 &= 14.56 \text{ cm}^3 / 100\text{g}
 \end{aligned}$$

### 氧在钢液中的溶解

氧在钢液中溶解比  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  在钢液中复杂。

(1) 当  $p_{\text{O}_2} < 10^{-3} \text{ Pa}$  时, 氧在钢液中溶解服从平方根定律。

$$\frac{1}{2} \text{O}_2 = [\text{O}] \quad [\% \text{O}] = K_{\text{O}} p_{\text{O}_2}^{1/2} \quad \Delta G^\ominus = -117110 - 3.39T$$

$$\begin{aligned}
 \lg K_{\text{O}} &= \lg \frac{[\% \text{O}]}{p_{\text{O}_2}^{1/2}} \\
 &= -\frac{\Delta G^\ominus}{19.147T} \\
 &= \frac{6116}{T} + 0.18
 \end{aligned}$$

所以

$$\lg [\% \text{O}] = \frac{6116}{T} + 0.18 + 0.5 \lg p_{\text{O}_2} \quad (3-2-3)$$

(2)  $p_{\text{O}_2} > 10^{-3} \text{ Pa}$  时, 氧在钢液中达到饱和。在钢液面上将以纯氧化铁渣存在。与钢液中  $[\text{O}]$  平衡。



$$K_{\text{O}} = \frac{[\% \text{O}]}{a_{\text{FeO}}}$$

$$\lg [\% \text{O}] = -\frac{6320}{T} + 2.734 + \lg a_{\text{FeO}}$$

当纯  $\text{FeO}$  以纯物质为标准态时,  $a_{\text{FeO}} = 1$ 。

$$\lg [\% \text{O}] = -\frac{6320}{T} + 2.734$$

当以质量分数 1% 为标准态时, 纯  $\text{FeO}$ ,  $a_{\text{FeO}} = 100$

$$\lg \frac{[\% \text{O}]}{a_{\text{FeO}\%}} = \lg \frac{[\% \text{O}]}{100 a_{\text{FeO}(\text{O})}}$$

$$= \lg \frac{[\%O]}{a_{FeO(R)}} - \lg 100$$

$$\text{所以} \quad \lg K_O = -\frac{6320}{T} + 0.734 \quad (3-2-4)$$

## 2.2 气体在熔渣中的溶解

### 氢(H)

#### (1) 碱性渣

渣中氢是通过空气中的水汽分解与渣反应而溶解。



$$K_H = \frac{a_H}{a_O^{1/2} p_{H_2O}^{1/2}} \quad (\text{注: 即 H 在渣中是以 } OH^- \text{ 的形式存在})$$

$$= \frac{\gamma_H X_H}{f_O^{1/2} [\%O]^{1/2} p_{H_2O}^{1/2}}$$

$$= \frac{\gamma_H \frac{(\%H)}{M_H \sum n_i}}{f_O^{1/2} [\%O]^{1/2} p_{H_2O}^{1/2}}$$

将  $f_O^{1/2}$ ,  $\gamma_H$ ,  $M_H$ ,  $\sum n_i$  看作常数, 合并于平衡常数  $K_H$  中, 得

$$K'_H = \frac{(\%H)}{[\%O]^{1/2} p_{H_2O}^{1/2}}$$

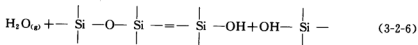
即 H 在渣中是以  $OH^-$  的形式存在。由于碱性渣中碱度一定时,  $O^{2-}$  浓度也一定。

$$\begin{aligned} \text{所以} \quad (\%H) &= K'_H [\%O]^{1/2} p_{H_2O}^{1/2} \\ &= K''_H p_{H_2O}^{1/2} \end{aligned} \quad (3-2-5b)$$

$$K''_H = K'_H [\%O]^{1/2}$$

#### (2) 酸性渣

渣中  $O^{2-}$  缺。  $H_2O_{(g)}$  离解, 形成  $OH^-$ , 使  $Si_2O_y^{2-}$  的  $O^2-$  键断开, 发生解体



由 3-2-5a 式可以看出:

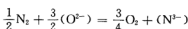
碱度越高,  $(O^{2-}) \uparrow$ , 由  $H_2O_{(g)}$  的离解反应可以看出, 反应会产生大量的  $OH^-$ , 氢的溶解度增加。

由 3-2-5b 式可以看出:

—  $\begin{array}{c} | \\ \text{Si} \\ | \end{array}$  — O —  $\begin{array}{c} | \\ \text{Si} \\ | \end{array}$  — 越高(即碱度越低), 氢的溶解度也会增加。所以, 欲使氢在渣中溶解度最小, 应该有一个适中的碱度。

### 氮(N)

氮在氧化渣中溶解反应



$$K_N = \frac{p_{\text{O}_2}^{3/4} a_{\text{N}^{3-}}}{p_{\text{N}_2}^{1/2} a_{\text{O}^{2-}}^{3/2}}$$

$$= \frac{p_{\text{O}_2}^{3/4} \gamma_{\text{N}^{3-}} X_{\text{N}^{3-}}}{p_{\text{N}_2}^{1/2} a_{\text{O}^{2-}}^{3/2}}$$

式中  $X_{\text{N}^{3-}} = \frac{(\% \text{N})}{\sum n_B} = \frac{(\% \text{N})}{14 \sum n_B}$ ;

$\sum n_B$ ——100g 渣中各组分的摩尔数之和。

所以  $c_N = 14 (\sum n_B) K_N \frac{a_{\text{O}^{2-}}^{3/2}}{\gamma_{\text{N}^{3-}}} = (\% \text{N}) \frac{p_{\text{O}_2}^{3/4}}{p_{\text{N}_2}^{1/2}}$

令  $K'_N = 14 K_N \sum n_B$

得  $c_N = K'_N \frac{a_{\text{O}^{2-}}^{3/2}}{\gamma_{\text{N}^{3-}}}$

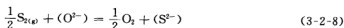
$$= (\% \text{N}) \frac{p_{\text{O}_2}^{3/4}}{p_{\text{N}_2}^{1/2}} \quad (3-2-7)$$

称为熔渣的氮容量, 表示熔渣溶解氮的能力。

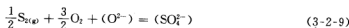
### 硫(S)

硫在渣中的溶解反应分为两种形式:

当  $p_{\text{O}_2} \leq 10^{-7} \text{ MPa}$  时, 反应为



而当  $p_{\text{O}_2} \geq 10^{-5} \text{ MPa}$  时, 反应为



$10^{-7} \text{ MPa} \leq p_{\text{O}_2} \leq 10^{-5} \text{ MPa}$ , 硫在渣中的溶解反应还有待研究。

由式 3-2-8 可得

$$K_s = \left( \frac{p_{\text{O}_2}}{p_{\text{S}_2}} \right)^{1/2} \frac{X_{\text{S}^{2-}} \gamma_{\text{S}^{2-}}}{a_{\text{O}^{2-}}} \quad (3-2-10)$$

$$X_{\text{S}^{2-}} = \frac{(\% \text{S})}{32 \sum n_B}$$

所以

$$\begin{aligned} c_s &= (\% \text{S}) \left( \frac{p_{\text{O}_2}}{p_{\text{S}_2}} \right)^{1/2} \\ &= 32 K_s \sum n_B \frac{a_{\text{O}^{2-}}}{\gamma_{\text{S}^{2-}}} \end{aligned} \quad (3-2-11)$$

另由式 3-2-9 可得

$$K_s = \left( \frac{1}{p_{\text{S}_2}^{1/2} p_{\text{O}_2}^{1/2}} \right) \frac{X_{\text{SO}_4^{2-}} \gamma_{\text{SO}_4^{2-}}}{a_{\text{O}^{2-}}} \quad (3-2-12)$$

$$\begin{aligned} X_{\text{SO}_4^{2-}} &= \frac{(\% \text{S})}{32 \sum n_B} \\ c_{\text{SO}_4^{2-}} &= \frac{32 K_s (\sum n_B) a_{\text{O}^{2-}}}{\gamma_{\text{SO}_4^{2-}}} \\ &= \frac{(\% \text{S})}{p_{\text{S}_2}^{1/2} p_{\text{O}_2}^{1/2}} \end{aligned} \quad (3-2-13)$$

由此得到两个参数:  $c_s$  称为熔渣的硫化物容量 (Sulphide capacity);  $c_{\text{SO}_4^{2-}}$  称为硫酸盐容量 (Sulphate capacity), 它们分别表示熔渣在不同氧分压下溶解 S 的能力, 统称硫容量。

讨论:

(1) 硫容量  $c_s$  与碱度  $R$  关系:

$$\lg c_s = -5.57 + 1.39R$$

其中

$$R = \frac{X_{\text{CaO}} + \frac{1}{2} X_{\text{MgO}}}{X_{\text{SiO}_2} + \frac{1}{3} X_{\text{Al}_2\text{O}_3}}$$

若碱度  $R$  改用质量分数表示, 并计入温度的影响, 则

$$\begin{aligned} \lg c_s &= 1.35 \frac{1.79(\% \text{CaO}) + 1.24(\% \text{MgO})}{1.66(\% \text{SiO}_2) + 0.33(\% \text{Al}_2\text{O}_3)} - \\ &\quad \frac{6911}{T} - 1.649 \end{aligned} \quad (3-2-14)$$

一般情况下,硫在熔渣中以  $S^{2-}$  形状存在。

(2)利用硫容量可计算硫的分配常数  $L_s$ :

$$\frac{1}{2}S_2 = [S] \quad \Delta G^\circ = -135060 + 23.43T$$

$$K_s = \frac{f_s [\%S]}{p_{S_2}^{1/2}}$$

$$-RT \ln K_s = -135060 + 23.43T$$

$$\lg K_s = \frac{7054}{T} - 1.224$$

所以,  $p_{S_2}^{1/2} = \frac{f_s [\%S]}{K_s}$

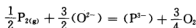
$$\text{而 } c_s = (\%S) \left( \frac{p_{O_2}}{p_{S_2}} \right)^{1/2} = (\%S) \frac{p_{O_2}^{1/2}}{f_s [\%S]} K_s = \frac{(\%S)}{[\%S]} \frac{p_{O_2}^{1/2}}{f_s} K_s$$

所以,硫的分配比  $L_s = \frac{(\%S)}{[\%S]} = c_s \frac{f_s}{p_{O_2}^{1/2}} \frac{1}{K_s}$  (3-2-15)

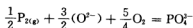
$$\begin{aligned} \lg L_s &= \lg \frac{(\%S)}{[\%S]} = \lg c_s + \lg f_s - 0.5 \lg p_{O_2} - \lg K_s \\ &= \lg c_s + \lg f_s - 0.5 \lg p_{O_2} - \frac{7054}{T} + 1.224 \end{aligned} \quad (3-2-16)$$

磷(P)

磷在渣中存在形式亦与氧分压有关。氧分压较低时,反应为:



而氧分压较高时,反应为



将  $X_{PO_4^{3-}}$  换算成质量分数,并将换算系数合并到平衡常数中,得

$$K_F = \frac{\gamma_{PO_4^{3-}} (\%PO_4^{3-})}{p_{P_2}^{1/2} P_{O_2}^{3/4} a_{O^{2-}}^{3/2}}$$

定义

$$c_p = \frac{(\%PO_4^{3-})}{P_{P_2}^{1/2} P_{O_2}^{3/4}} = K_F \frac{a_{O^{2-}}^{3/2}}{\gamma_{PO_4^{3-}}} \quad (3-2-17)$$

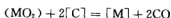
称为磷酸盐容量。与  $c_s$  相类似的方法,可导出磷的分配比  $L_P$  与  $c_p$  的关系式。

$$\lg L_P = \lg \frac{(\%P)}{[\%P]} = \lg c_P - \lg f_P + \frac{5}{4} \lg p_{O_2} - \frac{6383}{T} - 0.491 \quad (3-2-18)$$

## 第三章 金属液与熔渣间的氧化—还原反应

### 3.1 熔渣内氧化物的还原热力学

高炉上部未反应的氧化物在炉身下部形成熔渣。熔渣中有些组元在高温下为焦炭或铁液中溶解碳直接还原。其反应



$$K'_M = \frac{f_M [\%M] p_{\text{CO}}^2}{\gamma_{\text{MO}_2} X_{\text{MO}_2} a_{\text{C}}^2}$$

式中  $a_{\text{C}} = 1$  (高炉内碳饱和);

$$X_{\text{MO}_2} = \frac{(\% \text{MO}_2)}{M_{\text{MO}_2} \sum n_B}$$

式中  $\sum n_B$ ——100g 渣内组分摩尔数之和。

$$\text{所以 } L_M = \frac{[\%M]}{(\% \text{MO}_2)} = K'_M M_{\text{MO}_2} \sum n_B \frac{\gamma_{\text{MO}_2}}{f_M} \frac{1}{p_{\text{CO}}}$$

$$\text{令 } K_M = K'_M M_{\text{MO}_2} \sum n_B$$

$$p_{\text{CO}} = \frac{1 \sim 1.5 \times 10^5}{1.01325 \times 10^5} \approx 1$$

高炉中, 被还原元素在金属中的浓度与其在渣中的浓度之比  $L_M$  (分配常数)

$$L_M = \frac{[\%M]}{(\% \text{MO}_2)} = K_M \frac{\gamma_{\text{MO}_2}}{f_M} \quad (3-3-1)$$

讨论:

(1) 还原反应是强吸热反应。即  $\Delta H^\circ > 0$ 。

$$\text{所以 } \frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} > 0$$

$T \uparrow, K \uparrow$ , 所以还原产物增加。

(2)  $\gamma_{\text{MO}_2}$  与熔渣组成有关。

若  $\text{MO}_2$  为酸性氧化物, 则随着碱度  $R \downarrow, \gamma_{\text{MO}_2} \uparrow$ , 分配常数  $L_M$  提高。

若  $\text{MO}_2$  为碱性氧化物, 碱度  $R \uparrow, \gamma_{\text{MO}_2} \uparrow$ , 分配常数  $L_M$  也提高。

例 3-3-1 试计算与组成为 32% SiO<sub>2</sub>, 42% CaO, 26% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的熔渣平衡的含碳饱和的铁液中 Si 的浓度。体系的  $p'_{\text{CO}} = 1.3 \times 10^5 \text{ Pa}$ 。温度 1600℃。

$$(\text{SiO}_2) + 2[\text{C}] = [\text{Si}] + 2\text{CO} \quad \Delta G^\circ = 579518 - 383.12T$$

$$\begin{aligned} \text{解:} \quad \ln K_{\text{Si}} &= \frac{-579518}{8.314 \times 1873} + \frac{389.12}{8.314} \\ &= -37.22 + 46.80 = 9.58 \end{aligned}$$

$$K_{\text{Si}} = 7080$$

100g 熔渣组分的摩尔分数如下:

$$n_{\text{SiO}_2} = \frac{32}{60} = 0.533$$

$$n_{\text{CaO}} = \frac{42}{56} = 0.75$$

$$n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{26}{102} = 0.255$$

$$\Sigma n_{\text{B}} = 1.538$$

$$X_{\text{SiO}_2} = \frac{0.533}{1.538} = 0.347$$

$$X_{\text{CaO}} = \frac{0.75}{1.538} = 0.488$$

$$X_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{0.255}{1.538} = 0.166$$

另由 CaO—SiO<sub>2</sub>—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等活度图上, 如图 3-3-1 所示。查得在以上浓度下:  $a_{\text{SiO}_2} = 0.01$ 。

$$\text{所以} \quad a_{\text{Si}} = \frac{K_{\text{Si}} a_{\text{SiO}_2}}{p_{\text{CO}}^2} = \frac{7080 \times 0.01}{1.3^2} = 41.90$$

$$\text{而} \quad [\% \text{Si}] = \frac{a_{\text{Si}}}{f_{\text{Si}}} = \frac{41.9}{f_{\text{Si}}} \quad (3-3-2)$$

$$\lg f_{\text{Si}} = e_{\text{Si}}^{\text{Si}} [\% \text{Si}] + e_{\text{Si}}^{\text{C}} [\% \text{C}] \quad (3-3-3)$$

碳在铁液中的饱和浓度

$$\begin{aligned} [\% \text{C}] &= 1.34 + 2.54 \times 10^{-3} t^\circ \text{C} \\ &= 1.34 + 2.54 \times 10^{-3} \times 1600 \end{aligned}$$



$$= 5.404$$

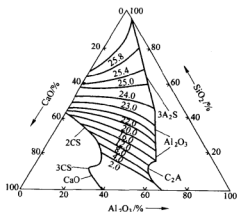


图 3-3-1 CaO—SiO<sub>2</sub>—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等活度图(1600℃)

$$\lg f_{\text{Si}} = 0.11[\% \text{Si}] + 0.18 \times 5.404$$

代入上式中

$$\text{所以} \quad \lg[\% \text{Si}] = \lg 41.90 - 0.11[\% \text{Si}] - 0.18 \times 5.404$$

(3-3-4) 代入上式中

整理得

$$\lg[\% \text{Si}] + 0.11[\% \text{Si}] - 0.65 = 0$$

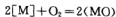
解得

$$[\% \text{Si}] = 2.34$$

### 3.2 钢液中元素氧化精炼的热力学及动力学原理

#### 3.2.1 直接氧化和间接氧化

气体氧 O<sub>2</sub> 直接氧化铁液元素



称为直接氧化。

依靠渣中的(FeO)对钢液中[M]或钢液中[O]对钢液中的[M]进行氧化,反应





称为间接氧化。

讨论：

(1) 间接氧化是氧化精炼的基本反应。为便于比较各元素的间接氧化能力。假定氧化形成的 MO 是纯固态，可得不同元素在不同温度条件下的  $\Delta G^\circ - T$  图，如图 3-3-2 所示。

(2) 可以看出，FeO 以上的元素在精炼过程中基本上不能被氧化。如 Cu, Ni, Pb, Sn, W, Mo。

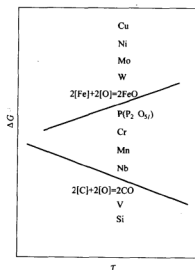


图 3-3-2 间接氧化的  $\Delta G^\circ - T$  图

因此，如果它们不是冶炼钢种所需的合金元素，则应在配料时去除。从这一点可以看出，它们一旦在炼钢过程中进入钢液，就永远留在钢液中了。

如果这些元素是所炼钢种所需的合金元素，则在炉料中加入，在炼钢过程中是不会被氧化的。

(3) FeO 以下的元素均可氧化。其中

C, P 可大量氧化；

Cr, Mn, V 随条件而定；

Si, Ti, Al 基本上完全氧化。

(4) [C] 氧化的  $\Delta G^\circ - T$  直线与其他元素氧化的  $\Delta G^\circ - T$  走向相反，况且在某一温度有交点，此点叫氧化转化温度  $T_{\text{转}}$ 。

例如，[Cr] 与 [C] 的氧化在  $T_{\text{转}}$  温度下相交，如图 3-3-3 所示。

$T > T_{\text{转}}$ ，[C] 可以抑制 [Cr] 的氧化。而在  $T < T_{\text{转}}$ ，[Cr] 先氧化，而 [C] 不能氧化。

例 3-3-2 用空气吹炼成分为 1% Si, 4.5% C 的铁水。生成的熔渣成分为 55% CaO，

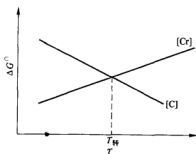


图 3-3-3 氧化转化温度

30%SiO<sub>2</sub>, 15%FeO。试求 C 开始大量氧化的温度。

解:[Si],[C]的氧化顺序随温度条件而定。

$$2[C] + (\text{SiO}_2) = [\text{Si}] + 2\text{CO} \quad \Delta G^\circ = 543914 - 303.40T$$

$$\Delta G = 543914 - 303.40T + 19.147 \lg \frac{a_{\text{Si}} p_{\text{CO}}^2}{a_{\text{C}}^2 a_{\text{SiO}_2}}$$

$$\lg f_{\text{C}} = e_{\text{C}}^{\text{C}} [\% \text{C}] + e_{\text{C}}^{\text{Si}} [\% \text{Si}] = 0.147 \times 4.5 + 0.92 \times 1 = 0.754$$

$$f_{\text{C}} = 5.67$$

$$a_{\text{C}} = 5.67 \times 4.5 = 25.52$$

$$\lg f_{\text{Si}} = e_{\text{Si}}^{\text{Si}} [\% \text{Si}] + e_{\text{Si}}^{\text{C}} [\% \text{C}] = 0.108 \times 1 + 0.19 \times 4.5 = 0.963$$

$$f_{\text{Si}} = 9.18$$

$$a_{\text{Si}} = 9.18 \times 1 = 9.18$$

$a_{\text{SiO}_2}$  查图 (CaO—SiO<sub>2</sub>—FeO) 的等  $\lg \gamma_{\text{SiO}_2}$  图, 如图 3-3-4 所示, 可知

$$\lg \gamma_{\text{SiO}_2} = -1.2$$

所以  $\gamma_{\text{SiO}_2} = 7.5 \times 10^{-2}$

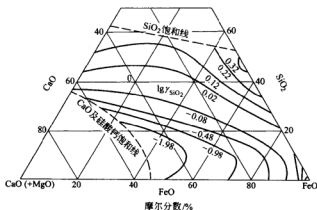
所以  $a_{\text{SiO}_2} = 7.5 \times 10^{-2} \times 0.31 = 2.3 \times 10^{-2}$

$$\begin{aligned} \Delta G &= 543914 - 303.40T + 19.147T \lg \frac{9.18}{25.52^2 \times 2.3 \times 10^{-2}} \\ &= 543914 - 307.47T \end{aligned}$$

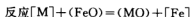
令  $\Delta G = 0$

得  $T = \frac{543914}{307.47} = 1769\text{K} (1496^\circ\text{C})$

此即 [C] 开始强烈氧化的温度。

图 3-3-4 (CaO—SiO<sub>2</sub>—FeO) 等  $\lg \gamma_{\text{SiO}_2}$  图

### 3.2.2 元素氧化的热力学条件



达到平衡时,  $[\% \text{M}]$  很低,  $f_{\text{M}} = 1$ , 而  $a_{\text{Fe}} = 1$ 。

所以

$$K_{\text{M}} = \frac{a_{\text{MO}} a_{\text{Fe}}}{a_{\text{FeO}} a_{\text{M}}} = \frac{\gamma_{\text{MO}} X_{\text{MO}}}{a_{\text{FeO}} [\% \text{M}]} \quad (3-3-5)$$

$$L_{\text{M}} = \frac{X_{\text{MO}}}{[\% \text{M}]} = K_{\text{M}} \frac{a_{\text{FeO}}}{\gamma_{\text{MO}}}$$

讨论:

(1) 元素氧化一般是强烈的放热反应,  $\Delta H^{\circ} \ll 0$ , 而碳氧反应生成 CO 虽然也是放热反应, 但热焓很低, 只有  $-22.40 \text{ kJ}$ 。

由  $\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^{\circ}}{RT^2}$  得

$T \uparrow, K_{\text{M}} \downarrow$ , 即随着温度的增加, 除碳之外的所有元素的氧化程度均明显减少了。而  $[\text{C}]$  的氧化愈来愈烈。(因为  $\Delta H_{\text{C}}^{\circ}$  不是很大)

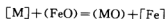
(2) 渣的氧化性愈强,  $a_{\text{FeO}}$  愈大,  $L_{\text{M}}$  愈大。

(3) 碱度对  $\gamma_{\text{MO}}$  影响较大。

( $\text{SiO}_2$ ), ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) 等在碱性渣中的活度系数  $\gamma_{\text{M}_2\text{O}_3}$  很小, 较易氧化; 研究发现, 碱度 = 2 时, 其活度系数  $\gamma_{\text{M}_2\text{O}_3}$  有极小值。

### 3.2.3 元素氧化过程动力学

钢液元素氧化一般过程



由以下 5 个环节组成。

(1) 金属 M 由钢液内部向钢—渣界面扩散  $[\text{M}] \rightarrow [\text{M}^*]$

(2) 渣中  $\text{FeO}$  由渣内部向钢—渣界面扩散  $(\text{FeO}) \rightarrow (\text{FeO}^*)$

(3) 界面化学反应  $[\text{M}^*] + (\text{FeO}^*) \rightarrow [\text{Fe}^*] + (\text{MO}^*)$

(4) 界面  $\text{Fe}^*$  向钢液内部扩散  $(\text{Fe}^*) \rightarrow [\text{Fe}]$

(5) 界面  $(\text{MO}^*)$  向渣内部扩散  $(\text{MO}^*) \rightarrow [\text{MO}]$

以上过程可以看作两个过程合成。



当钢液中  $[\text{M}]$  浓度较高时, 反应以过程 II 为主, 如  $\text{M}=\text{C}$ ; 而当钢液中  $[\text{M}]$  浓度较低时, 反应则以过程 I 为主, 如  $\text{M}=\text{Si}, \text{Mn}, \text{P}$ 。

$[\text{M}] \rightarrow (\text{MO})$  为主的反应过程动力学微分式。

一般炼钢过程元素的氧化是以  $[\text{M}] \rightarrow (\text{MO})$  为主导反应。由以下 3 个过程组成。



由双膜理论, 过程速率

$$r = \frac{1}{A} \frac{dn}{dt} = \frac{C_M - \frac{C_{\text{MO}}}{L}}{\frac{1}{\beta_1} + \frac{1}{k} + \frac{1}{L\beta_2}} \quad (3-3-6)$$

若用反应物的物质的量浓度  $C_M$  代替  $n$ , 由于

$$\frac{1}{A} \frac{dn}{dt} = - \frac{V_M}{A} \frac{dC_M}{dt}$$

则有

$$- \frac{dC_M}{dt} = \frac{C_M - \frac{C_{\text{MO}}}{L}}{\frac{1}{\beta_1} \frac{V_M}{A} + \frac{1}{k} \frac{V_M}{A} + \frac{1}{L\beta_2} \frac{V_M}{A}} \quad (3-3-7)$$

式中  $V_M$ ——钢液的体积,  $\text{m}^3$ ;

$A$ ——渣—钢界面面积,  $\text{m}^2$ ;

$\beta_1, \beta_2, k$ ——分别是钢液、渣中的传质系数和界面反应速率常数;

$L$ —— $M$  在渣钢中的分配常数。

令

$$k_M = \beta_1 \frac{A}{V_M}, k_S = \beta_2 \frac{A}{V_M}, k_C = k \frac{A}{V_M}$$

则

$$- \frac{dC_M}{dt} = \frac{C_M - \frac{C_{\text{MO}}}{L}}{\frac{1}{k_M} + \frac{1}{Lk_S} + \frac{1}{k_C}} \quad (3-3-8)$$

在高温下, 化学反应速率远大于两个扩散环节的速率。此时,

$$-\frac{dC_M}{dt} = \frac{C_M - \frac{C_{MO}}{L}}{\frac{1}{k_M} + \frac{1}{Lk_s}} \quad (3-3-9)$$

若用质量分数表示

$$C_M = \frac{[\%M]}{100} \frac{\rho_M}{M_M} \quad C_{MO} = \frac{(\%MO)}{100} \frac{\rho_s}{M_{MO}}$$

则

$$r = -\frac{d[\%M]}{dt} = \frac{k_M L_{M(\%)}}{k_s + L_{M(\%)}} \left\{ [\%M] - \frac{(\%MO)}{L_{M(\%)}} \right\} \quad (3-3-10)$$

其中

$$k_M = \beta_M \times \frac{A}{V_M}$$

$$k'_s = \beta_{MO} \frac{1}{\frac{M_{MO}}{M_M}} \cdot \frac{A}{V_M} \cdot \frac{\rho_s}{\rho_M}$$

$$L_{M(\%)} = L_M \frac{\rho_M}{\rho_s} \frac{M_{MO}}{M_M}$$

讨论:

(1)  $L_{M(\%)} \gg \frac{k_M}{k'_s}$  时,  $r = k_M \left\{ [\%M] - \frac{(\%MO)}{L_{M(\%)}} \right\}$ 。钢液中的元素扩散是限制环节;

当  $L_{M(\%)}$  特别大时, 上式还可简化为  $r = k_M [\%M]$ 。

(2)  $L_{M(\%)} \ll \frac{k_M}{k'_s}$  时,  $r = k'_s L_{M(\%)} \left\{ [\%M] - \frac{(\%MO)}{L_{M(\%)}} \right\}$ 。渣中 MO 扩散是限制环节;

(3)  $L_{M(\%)} \approx \frac{k_M}{k'_s}$  时, 全过程的速率同时受钢液中  $[M]$  及渣中  $(MO)$  扩散限制。

$[M] \rightarrow (MO)$  为主导的反应过程动力学的积分式。

首先将微分式中  $(\%MO)$  用  $(\%M)$  代替。

由反应  $[M] \rightarrow (MO)$  可知, 渣中  $(MO)$  增加的摩尔数是由钢液中  $[M]$  减少的摩尔数而来的。钢液中  $[M]$  减少的摩尔数:

$$\Delta n_M = \frac{[\%M]_0 - [\%M]}{100} W_M \frac{1}{M_M}$$

式中  $W_M$  ——钢液的质量, kg;

$[\%M]_0$  ——钢液中 M 的初始浓度;

渣中(MO)增加的摩尔数:  $\Delta n_{MO} = \Delta n_M$

渣中增加的(MO)换算成增加的 MO 的质量分数:

$$\Delta(\%MO) = \frac{\Delta n_{MO} M_{MO}}{W_S} 100$$

所以, 渣中(%MO)量为

$$\begin{aligned} (\%MO) &= (\%MO)_0 + \Delta(\%MO) \\ &= (\%MO)_0 + \frac{\Delta n_{MO} M_{MO}}{W_S} 100 \\ &= (\%MO)_0 + \left\{ \frac{[\%M]_0 - [\%M]}{100} W_M \frac{1}{M_M} \right\} \frac{M_{MO}}{W_S} 100 \\ &= (\%MO)_0 + ([\%M]_0 - [\%M]) \frac{M_{MO} W_M}{M_M W_S} \end{aligned} \quad (3-3-11)$$

式中  $W_M, W_S$  ——分别为钢液和渣质量, kg;

$[\%M], (\%MO)_0$  ——氧化反应前钢液中 M 及 MO 的质量分数。

代入微分方程式 3-3-10 中, 得

$$\begin{aligned} -\frac{d[\%M]}{dt} &= \frac{k_M L_{M(\%)}}{\frac{k_M}{k_S} + L_{M(\%)}} \left\{ [\%M] - \frac{[(\%MO)_0 + ([\%M]_0 - [\%M]) \frac{M_{MO} W_M}{M_M W_S}]}{L_{M(\%)}} \right\} \\ &= \frac{k_M L_{M(\%)}}{\frac{k_M}{k_S} + L_{M(\%)}} \left\{ \left( 1 + \frac{1}{L_{M(\%)}} \frac{M_{MO} W_M}{M_M W_S} \right) [\%M] - \right. \\ &\quad \left. \frac{(\%MO)_0 + [\%M]_0 \frac{M_{MO} W_M}{M_M W_S}}{L_{M(\%)}} \right\} \end{aligned} \quad (3-3-12)$$

令

$$\begin{aligned} a &= \frac{k_M \left\{ L_{M(\%)} \frac{W_S}{W_M} + \frac{W_{MO}}{M_M} \right\}}{\left( \frac{k_M}{k_S} + L_{M(\%)} \right) \frac{W_S}{W_M}} \\ b &= \frac{k_M \left\{ (\%MO)_0 \frac{W_S}{W_M} + [\%M]_0 \frac{M_{MO}}{M_M} \right\}}{\left( \frac{k_M}{k_S} + L_{M(\%)} \right) \frac{W_S}{W_M}} \end{aligned}$$

则

$$\int_{[\%M]_0}^{[\%M]} \frac{d[\%M]}{[\%M] - \frac{b}{a}} = \int_0^t -a dt \quad (3-3-13)$$

$$\text{积分得} \quad \ln \frac{[\%M] - \frac{b}{a}}{[\%M]_0 - \frac{b}{a}} = -at \quad (3-3-14)$$

$$\text{另由} \quad -\frac{d[\%M]}{dt} = a \left\{ [\%M] - \frac{b}{a} \right\}$$

可以看出,当反应达到平衡时,  $-\frac{d[\%M]}{dt} = 0$ 。

$$\text{所以} \quad [\%M]_{\mp} = \frac{b}{a}$$

积分式 3-3-14 可变为

$$\ln \frac{[\%M] - [\%M]_{\mp}}{[\%M]_0 - [\%M]_{\mp}} = -at \quad (3-3-15)$$

如  $[\%M] \gg [\%M]_{\mp}$ , 则

$$\ln \frac{[\%M]}{[\%M]_0} = -at \quad (3-3-16)$$

讨论:

(1) 利用微分式 3-3-7、式 3-3-8、式 3-3-10 可以计算某时刻氧化反应的瞬时速率; 而利用积分式 3-3-14、式 3-3-15、式 3-3-16 可计算元素氧化反应到一定程度所需时间, 或氧化到某时刻钢液中被氧化元素残存的元素量为一定值时所需的时间。

(2) 由  $a, b$  可见, 钢液中元素氧化受以下四方面因素限制, 非常复杂。

1) 动力学因素,  $k_M, k'_M$ ;

2) 热力学因素  $L_M$ ;

3) 熔体物性  $\rho, \beta$ ;

4) 操作因素  $T, W_s, W_M$ 。

实际过程中, 可以人为地控制这些因素, 以控制钢液元素朝我们所需要的方向和目的去氧化。

以下分别研究钢液中典型元素的氧化反应。

### 3.3 碳的氧化反应

#### 3.3.1 碳的氧化反应热力学

反应类型







注：(1)反应式 3-3-20 在一般情况下很少出现，只有在 $[\%C] < 0.05$ 时，才能发生；

(2)当 $[\%C] > 0.1$ 时，熔池中碳氧反应主要是式 3-3-18。

而对反应式 3-3-18

$$K_3 = \frac{p_{CO}}{[\%CO][\%O] f_c f_o} \frac{1}{f_c f_o}$$

$$\Delta G_3^\circ = -22363 - 39.63T \quad \lg K_3 = \frac{1168}{T} + 2.07$$

定义  $m = \frac{1}{K_3 f_c f_o} = \frac{[\%C][\%O]}{p_{CO}}$  为碳氧积

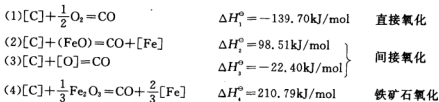
在炼钢温度及一般条件下，有如下现象：

$$(1) p'_{CO} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa} \quad [\%C] < 0.5 \quad m \approx 0.0025 \quad (3-3-21)$$

$$(2) [\%C] = 0.02 \sim 2 \quad f_c f_o \approx 1 \quad (3-3-22)$$

### 3.3.2 碳氧反应热效应

碳氧反应共四个



讨论：

(1)可以看出，碳直接氧化(反应(1))是放热的，而间接氧化(3)也是放热的，而前者比后者高 5 倍多。

(2)间接氧化(2)及用铁矿石氧化碳是吸热的，而后者吸热最多。

(3)矿石氧化 1kg 碳消耗的热量

$$\frac{210.79}{12} \times 10^3 = 17.6 \times 10^3 \text{ kJ}$$

这就是说，加入矿石使吨钢的碳含量降低 0.1%，吨钢要吸收  $17.6 \times 10^3 \text{ kJ}$  的能量。  
吹入氧气氧化 1kg 碳可放出热量。

$$\frac{139.70}{12} \times 10^3 = 11.6 \times 10^3 \text{ kJ}$$

吹氧使吨钢的碳含量降低 0.1%，吨钢可以放出  $11.6 \times 10^3 \text{ kJ}$  的能量。

所以,炼钢过程中,吹氧每氧化 1kg 碳,或吨钢的碳含量每降低 0.1%,熔池可比加矿多获得热量约

$$(17.6 + 11.6) \times 10^3 = 30 \times 10^3 \text{ kJ}$$

### 脱碳时钢液中氧含量

由定义,碳氧平衡时,碳氧积

$$m = \frac{[\%C][\%O]}{p_{\text{CO}}}$$

形成 CO 气泡的条件是气泡内部的 CO 压力  $p'_{\text{CO}}$  应大于或等于外部压力,即

$$p'_{\text{CO}} \geq p'_{\text{r}} + (H_{\text{m}}\rho_{\text{m}} + H_{\text{s}}\rho_{\text{s}})g + \frac{2\sigma}{r}$$

式中  $p'_{\text{r}}$ ——炉气压力,  $1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ ;

$\rho_{\text{m}}, \rho_{\text{s}}$ ——钢、渣密度,  $\text{kg}/\text{m}^3$ ;

$H_{\text{m}}, H_{\text{s}}$ ——钢、渣层厚度, m;

$\sigma$ ——钢液表面张力,  $\text{N}/\text{m}$ ;

$r$ ——气泡半径, m;

$g$ ——重力加速度,  $9.8 \text{ m}/\text{s}^2$ 。

当  $r \geq 10^{-3} \text{ m}$  时,  $\frac{2\sigma}{r} = 2.6 \times 10^3 \text{ Pa}$ ;  $H_{\text{s}} < 0.15 \text{ m}$  时,  $H_{\text{s}}\rho_{\text{s}} \leq 4.5 \times 10^3 \text{ Pa}$ , 与  $10^5$  比

较,皆可忽略。

所以  $p'_{\text{CO}} = p'_{\text{r}} + H_{\text{m}}\rho_{\text{m}}g (\text{Pa})$

或  $p_{\text{CO}} = 1 + H_{\text{m}}\rho_{\text{m}}g \times 10^{-5}$

因为  $m = 0.0025$

所以,钢液中氧的平衡浓度

$$[\%O]_{\text{F}} = \frac{mp_{\text{CO}}}{[\%C]} = \frac{0.0025[1 + H_{\text{m}}\rho_{\text{m}}g \times 10^{-5}]}{[\%C]} \quad (3-3-23)$$

注:(1)熔池中实际  $[\%O]$  始终高于  $[\%O]_{\text{F}}$ , 所高值与熔池的深度有关

$$\begin{aligned} \Delta[\%O] &= [\%O] - [\%O]_{\text{F}} \\ &= [\%O] - \frac{0.0025[1 + H_{\text{m}}\rho_{\text{m}}g \times 10^{-5}]}{[\%C]} \end{aligned}$$

式中  $\Delta[\%O]$  叫过氧度。

(2)由  $H_{\text{m}}$  的关系,熔池顶部  $H_{\text{m}}=0$ ,底部  $H_{\text{m}}$  等于熔池深度。所以熔池底部平衡氧含量

$$[\%O]_{\text{F,底}} > [\%O]_{\text{F,顶}}$$

## 3.4 Cr, V, Nb, W 的氧化

铬(Cr)

对 Fe—Cr—O 系

$$[\%Cr] = 0 \sim 3 \quad [Fe] + 2[Cr] + 4[O] = FeCr_2O_{4(s)} \quad \lg K = \frac{51260}{T} - 21.89$$

$$[\%Cr] = 3 \sim 9 \quad 0.67[Fe] + 2.33[Cr] + 4[O] = Fe_{0.67}Cr_{2.33}O_{4(s)} \\ \lg K = \frac{51400}{T} - 21.69$$

$$[\%Cr] \geq 9 \quad 3[Cr] + 4[O] = Cr_3O_4 \quad \lg K = \frac{54700}{T} - 24.26$$

炼钢过程 Cr 的氧化

在碱性渣条件下, Cr 氧化成  $Cr_2O_3$  或  $FeCr_2O_4$ 

$$K_{Cr} = \frac{a_{Cr_2O_3}}{[\%Cr]^2 a_{FeO}^3}$$

或

$$K'_{Cr} = \frac{(\%Cr_2O_3)}{[\%Cr]^2 (\%FeO)^3} \frac{\gamma_{Cr_2O_3}}{\gamma_{FeO}^3}$$

(将  $Cr_2O_3$  及 FeO 的摩尔分数与质量分数的转换系数并入  $K_{Cr}$  得  $K'_{Cr}$ )可以认为  $\frac{\gamma_{Cr_2O_3}}{\gamma_{FeO}^3}$  是常数, 并入  $K'_{Cr}$ , 得

$$\frac{(\%Cr_2O_3)}{[\%Cr]^2} = K''_{Cr} (\%FeO)^3 \quad (3-3-24)$$

故 Cr 在炼钢过程中的分配比与  $(\%FeO)^3$  成正比。

不锈钢冶炼的去碳保铬

冶炼不锈钢时, 一般要把碳降低到 0.04%~0.07%, 同时炉料中的 Cr 又不被氧化, C, Cr 的氧化反应的先后可如下讨论:

$$[\%Cr] < 9 \quad 4[C] + FeCr_2O_{4(s)} = 2[Cr] + 4CO + [Fe]$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_C^2 p_{CO}^4}{a_C^4}$$

$$\Delta G^\circ = a - bT$$

令  $\Delta G = 0$ , 可计算出  $T_{\#}$ 。  $T > T_{\#}$  可保障 C 氧化, 而 Cr 不氧化。

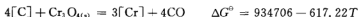
$$[\%Cr] > 9 \quad 4[C] + Cr_3O_{4(s)} = 3[Cr] + 4CO$$

由  $a - bT + RT \ln \frac{a_C^2 p_{CO}^4}{a_C^4} = 0$  同样可计算出  $T_{\#}$ 。

例 3-3-3 计算组成为 12%Cr, 9%Ni, 0.35%C 的金属炉料冶炼不锈钢时, 去碳保铬所

需的最低温度。若吹氧使碳降低到 0.05% 结束, 而钢液温度提高到 1800℃ 结束, 钢液剩余的铬是多少?

解: Cr, C 氧化的共轭反应



求去碳保铬的最低温度的方程

$$934706 - 617.22T + 8.314T \ln \frac{a_{\text{Cr}}^3 p_{\text{CO}}^4}{a_{\text{C}}^4} = 0$$

$$\lg f_{\text{Cr}} = e_{\text{Cr}}^{\text{Cr}}[\% \text{Cr}] + e_{\text{Cr}}^{\text{C}}[\% \text{C}] + e_{\text{Cr}}^{\text{Ni}}[\% \text{Ni}]$$

$$= -0.0003 \times 2 + (-0.12) \times 0.35 + 0.0002 \times 9$$

$$= -0.041$$

$$f_{\text{Cr}} = 0.904$$

$$a_{\text{Cr}} = 0.904 \times 12 = 10.85$$

$$\lg f_{\text{C}} = e_{\text{C}}^{\text{C}}[\% \text{C}] + e_{\text{C}}^{\text{Cr}}[\% \text{Cr}] + e_{\text{C}}^{\text{Ni}}[\% \text{Ni}]$$

$$= 0.14 \times 0.35 + (-0.024) \times 12 + 0.012 \times 9$$

$$= -0.131$$

$$f_{\text{C}} = 0.74$$

$$a_{\text{C}} = 0.74 \times 0.35 = 0.259$$

设  $p_{\text{CO}} = 1$

$$\text{所以} \quad 934706 - 617.22T + 8.314T \ln \frac{10.85^3}{0.259^4} = 0$$

解此方程式, 得  $T = 1823\text{K} (1550^\circ\text{C})$

当  $T = 1800\text{K}$ , 碳降低到 0.05% 时,

$$\lg K = \lg \frac{a_{\text{Cr}}^3}{a_{\text{C}}^4} = -\frac{\Delta G^\circ}{19.147T}$$

将  $\Delta G^\circ = 934706 - 617.22T$  及  $T = 1800\text{K}$  代入

$$\text{即} \quad \lg \frac{f_{\text{Cr}}^3 [\% \text{Cr}]^3}{f_{\text{C}}^4 [\% \text{C}]^4} = 8.69$$

$$\text{展开得} \quad 3 \lg f_{\text{Cr}} + 3 \lg [\% \text{Cr}] - 4 \lg f_{\text{C}} - 4 \lg [\% \text{C}] = 8.69$$

$$\text{而} \quad \lg f_{\text{Cr}} = -0.0003[\% \text{Cr}] - 0.12 \times 0.05 + 0.0002 \times 9$$

$$\lg f_{\text{C}} = 0.14 \times 0.05 - 0.024[\% \text{Cr}] + 0.012 \times 9$$

$$\text{代入上式, 整理得} \quad \lg [\% \text{Cr}] + 0.032[\% \text{Cr}] - 1.32 = 0$$

$$\text{解得} \quad [\% \text{Cr}] = 10.0$$

讨论:

如何提高钢液中平衡 $[\%Cr]$ 的方法? 如图 3-3-5 所示。

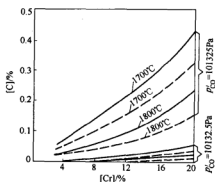


图 3-3-5 Ni, T,  $p'_{CO}$  对  $[\%Cr]$  的影响  
 $[\%Cr]$ — $[\%O]$  平衡图及温度、 $[\%Ni]$ 、真空度的影响:  
 ————  $10\%Ni$  ————  $10\%Ni$

(1) Ni 对  $[\%Cr]$  的影响: 由 Cr, C 共轭反应的平衡常数关系式可得,

$$[\%Cr] = \sqrt{K(a_c/p_{CO})^4}$$

可以看出, 降低  $p_{CO}$ , 及提高  $a_c$  ( $a_c = f_c[\%C]$ ), 皆可增加  $[\%Cr]$ 。

因为  $e_c^Ni = 0.012$ , 为正。  $\lg f_c = e_c^C[\%C] + e_c^{Ni}[\%Ni] + \dots$

所以 Ni 的存在可提高  $f_c$ ,  $\rightarrow$  提高  $a_c$ ,  $\rightarrow$  提高  $[\%Cr]$ 。

(2) 相同的  $[\%C]$ , 若提高温度, 可显著提高钢液中的  $[\%Cr]$ 。

(3) 相同的  $[\%C]$  和温度  $T$ , 若 CO 压力降低到  $p'_{CO} = 1.01325 \times 10^4 \text{ Pa}$ , 则可显著提高钢液中的  $[\%Cr]$ 。

对 V、Nb、W 的氧化, 同 Cr 的氧化类同, 在此不再叙述。

### 3.5 炼钢过程脱磷原理

钢中允许  $[\%P]_{\max} = 0.02$ , 某些特殊要求的钢为  $0.008 \sim 0.015$ , 如上海宝钢作板坯用的 Al-Si 镇静钢要求  $[\%P] = 0 \sim 0.015$ 。磷在大多数钢中是非常有害的元素, 在炼钢过程中, 应该脱除的越低越好。

炼钢过程的脱磷产物到底是什么? 这实际上是一个争论的话题。在第一篇中炉渣的分子理论和离子理论在争论这个结论, 但各有其特点。可以看出, 分子理论解决脱磷的问题是比较成功的。先看这样的一个现象:

如果钢液中 P 的氧化产物是  $P_2O_5$  的话, 则有



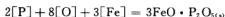
$$T=1873\text{K 时}, \Delta G^\circ = 255.734\text{kJ} \geq 0$$

可以断定,不论反应方程式中的其他组元的活度如何,该反应  $\Delta G > 0$ 。这就是说,炼钢过程是不能脱磷,但实际过程是可以的,这是为什么? 根据分子理论,由于碱性渣中,  $\text{P}_2\text{O}_5$  能与  $\text{FeO}$ ,  $\text{CaO}$  形成稳定的  $3\text{FeO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ ,  $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  (或  $4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ ), 可以使  $\Delta G$  变为很大的负值。

#### 例 3-3-4



或



$$\lg K = \lg \frac{1}{[\% \text{P}]^2 [\% \text{O}]^8} = \frac{84200}{T} - 31.1$$

两边同乘以  $-19.147T$ 。得

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -1612177.4 + 595.47T$$

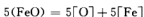
$T=1873\text{K 时}$ ,

$$\Delta G^\circ = -496.858\text{kJ} \ll 0$$

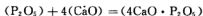
还可以计算生成  $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  (或  $4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ ) 的  $\Delta G^\circ$  也是很大的负值。

用分子理论计算脱磷

脱磷反应如下:



+




---

脱磷总反应:  $2[\text{P}] + 5(\text{FeO}) + 4(\text{CaO}) = (4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5) + 5[\text{Fe}]$

$$\lg K = \lg \frac{a_{4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5}}{[\% \text{P}]^2 a_{\text{FeO}}^5 a_{\text{CaO}}^4} = \frac{40057}{T} - 15.06 \quad (3-3-25)$$

**例 3-3-5** 对组成为 12.02%  $\text{FeO}$ , 8.84%  $\text{MnO}$ , 42.68%  $\text{CaO}$ , 19.34%  $\text{SiO}_2$ , 2.15%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 14.97%  $\text{MgO}$ , 用分子理论计算 1600℃ 下, 与此渣平衡的钢液中 P 的含量。

**解:** 根据给出的渣组元的质量分数, 取 100g 渣, 其中各组元的摩尔数为:

$$n_{\text{FeO}}^0 = \frac{12.02}{72} = 0.167$$

$$n_{\text{MnO}}^0 = \frac{8.84}{71} = 0.125$$

$$n_{\text{CaO}}^0 = \frac{42.68}{56} = 0.762$$

$$n_{\text{MgO}}^0 = \frac{14.97}{40} = 0.374$$

$$n_{\text{SiO}_2}^0 = \frac{19.34}{60} = 0.322$$

$$n_{\text{P}_2\text{O}_5}^0 = \frac{2.15}{142} = 0.015$$

由分子理论, 设渣中形成复杂氧化物 ( $2\text{RO} \cdot \text{SiO}_2$ ), ( $4\text{RO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ )

$$n_{2\text{RO} \cdot \text{SiO}_2} = n_{\text{SiO}_2}^0 = 0.322$$

$$n_{4\text{RO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5} = n_{\text{P}_2\text{O}_5}^0 = 0.015$$

$$\begin{aligned} n_{\text{RO}} &= n_{\text{CaO}}^0 + n_{\text{MnO}}^0 + n_{\text{MgO}}^0 - 2n_{2\text{RO} \cdot \text{SiO}_2} - 4n_{4\text{RO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5} \\ &= 0.762 + 0.125 + 0.374 - 2 \times 0.322 - 4 \times 0.015 \\ &= 0.557 \end{aligned}$$

$$n_{\text{FeO}} = n_{\text{FeO}}^0 = 0.167$$

$$\begin{aligned} \sum n_i &= n_{\text{RO}} + n_{\text{FeO}} + 2n_{2\text{RO} \cdot \text{SiO}_2} + 4n_{4\text{RO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5} \\ &= 0.322 + 0.015 + 0.557 + 0.167 \\ &= 1.061 \end{aligned}$$

$$X_{\text{RO}} = \frac{n_{\text{RO}}}{\sum n_i} = \frac{0.557}{1.061} = 0.52$$

$$X_{\text{FeO}} = \frac{n_{\text{FeO}}}{\sum n_i} = \frac{0.167}{1.061} = 0.157$$

$$X_{4\text{RO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5} = \frac{n_{4\text{RO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5}}{\sum n_i} = \frac{0.015}{1.061} = 0.014$$

注意到, RO 代表全部碱性氧化物的总和, 在计算时一般是不加区别的。将以上分子理论得到的浓度 (实际是活度) 代入式 3-3-25, 得

$$\begin{aligned} \lg \frac{a_{4\text{RO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5}}{[\%P]^2 a_{\text{FeO}}^5 a_{\text{CaO}}^4} &= \frac{40067}{T} - 15.06 \\ \lg \frac{0.014}{0.157^5 \times 0.52^4} - \frac{40067}{1873} + 15.06 &= 2 \lg [\%P] \end{aligned}$$

所以

$$[\%P] = 0.0307$$

这与实验结果  $[\%P] = 0.038$  基本一致。

$T$ , 碱度及  $a_{\text{FeO}}$  对脱磷的影响

$$K = \frac{a_{4\text{RO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5}}{[\%P]^2 a_{\text{FeO}}^5 a_{\text{RO}}^4}$$

根据分子理论

$$a_{\text{FeO}} = X_{\text{FeO}}$$

$$a_{\text{RO}} = X_{\text{RO}}$$

$$a_{4RO \cdot P_2O_5} = X_{P_2O_5}$$

所以

$$L_p = \frac{X_{P_2O_5}}{[\%P]^2} = K a_{FeO}^5 a_{RO}^4 = K X_{FeO}^5 X_{RO}^4 \quad (3-3-26)$$

(1)  $T$  对  $L_p$  的影响

根据  $\lg K = \frac{40067}{T} - 15.06$  可计算得

$T$	1673	1773	1873
$K$	$7.8 \times 10^8$	$3.5 \times 10^7$	$2.1 \times 10^6$

可见  $T \uparrow, K \downarrow$ , 所以,  $L_p \downarrow$ , 说明低温有利于脱磷。但若温度太低, 渣的均匀性及流动性差, 反而不利。在保障渣的均匀性的条件下,  $T$  越低, 脱磷效率越好。

(2) 高  $a_{RO}$ , 高  $FeO$  能提高  $L_p$ , 如图 3-3-6 所示, 随着  $R \uparrow, L_p$  越大

对相同的  $R, \%FeO$  有一合适的量, 一般为  $14 \sim 18$ 。若渣的氧化性太大, 反而使  $L_p$  降低, 这可能是由于渣中其他组元与  $FeO$  形成复杂化合物, 使  $a_{FeO} \downarrow$  之故。

(3)  $P, C$  的氧化关系

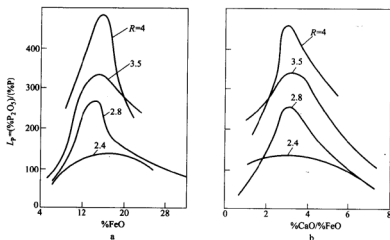


图 3-3-6 碱度、 $\%FeO$  及  $\%CaO/\%FeO$  对脱磷的影响

$L_p$  与碱度和  $\%FeO$  (a 图) 及  $\%CaO/\%FeO$  (b 图) 的关系  $L_p = (\%P_2O_5)/[\%P]$

当炼钢过程中  $\Sigma \%FeO$  有波动时  $P, C$  的氧化关系。

前期: 温度较低。在  $1450^\circ C$  左右,  $P$  被大量氧化 (约  $80\% \sim 90\%$ )。

中期: 温度逐渐升高。碳开始氧化, 消耗掉大量的  $\Sigma \%FeO$ 。由于高温和低  $\Sigma \%FeO$  皆对脱磷造成不利因素,  $P$  基本不氧化。

后期: 碳大量氧化之后。虽然炉温升高, 但渣中  $\Sigma \%FeO$  的浓度升高, 以及大量的石灰



(CaO)溶解使  $a_{\text{CaO}}$  增大,造成了脱磷的有利条件,P,C 一齐氧化。

若炼钢过程渣中  $\Sigma\% \text{FeO}$  一直很高时,P,C 可同时氧化。

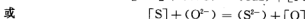
#### (4) 回磷

若熔渣的碱度降低。如炼钢过程中加入硅铁脱氧,氧化形成  $\text{SiO}_2$  转入熔渣。根据分子理论, $\text{SiO}_2$  与  $\text{CaO}$  反应,生成  $2\text{RO} \cdot \text{SiO}_2$ ,消耗掉大量  $\text{CaO}$ ,使  $X_{\text{CaO}}$  降低,可能会产生回磷。所以脱氧时,不要在炉内进行,也不要将渣放入钢包中,以防回磷。

### 3.6 炼钢过程脱硫热力学

#### 炼钢过程脱硫反应

##### (1) 一般关系式



反应的平衡常数关系式,可以得到:

$$K_s = \frac{a_{[\text{O}]} a_{(\text{S}^{2-})}}{a_{[\text{S}]} a_{(\text{O}^{2-})}} = \frac{[\% \text{O}] f_{\text{O}} X_{\text{S}^{2-}} \gamma_{\text{S}^{2-}}}{[\% \text{S}] f_{\text{S}} X_{\text{O}^{2-}} \gamma_{\text{O}^{2-}}} = \frac{[\% \text{O}] f_{\text{O}} (\% \text{S}) \gamma_{\text{S}^{2-}}}{M_s (\sum n_i) [\% \text{S}] f_{\text{S}} X_{\text{O}^{2-}} \gamma_{\text{O}^{2-}}} \quad (3-3-27)$$

注意到

$$X_{\text{S}^{2-}} = \frac{(\% \text{S})}{M_s \sum n_i}$$

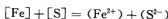
$$f_{[\text{O}]} = 1$$

$$K = K_s M_s \sum n_i$$

硫的分配比

$$L_s = \frac{(\% \text{S})}{[\% \text{S}]} = K \frac{X_{\text{O}^{2-}} \gamma_{\text{O}^{2-}}}{[\% \text{O}] \gamma_{\text{S}^{2-}}} f_s \quad (3-3-28)$$

##### (2) 考虑铁液中 S 向渣中转移反应



$$K_s = \frac{a_{\text{Fe}^{2+}} a_{\text{S}^{2-}}}{[\% \text{S}] f_s}$$

用完全离子溶液模型,可得

$$a_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{n_{\text{FeO}}}{\sum n_+} \gamma_{\text{Fe}^{2+}}$$

$$a_{\text{S}^{2-}} = \frac{n_{\text{S}^{2-}}}{\sum n_-} \gamma_{\text{S}^{2-}} = \frac{(\% \text{S})}{32 \sum n_-} \gamma_{\text{S}^{2-}}$$

所以

$$L_s = \frac{(\% \text{S})}{[\% \text{S}]} = \frac{32 K_s (\sum n_-) (\sum n_+) f_s}{n_{\text{FeO}} \gamma_{\text{Fe}^{2+}} \gamma_{\text{S}^{2-}}} \quad (3-3-29)$$

$$\text{式 中,} \quad \lg \gamma_{\text{Fe}^{2+}} \gamma_{\text{S}^{2-}} = 1.53 \sum X_{\text{SiO}_4^{4-}} - 0.17 \quad (3-3-30)$$

例 3-3-6 熔渣组成(mol/100g 熔渣)为  $\text{SiO}_2$  0.393,  $\text{CaO}$  1.142,  $\text{MgO}$  0.065,  $\text{FeO}$  0.085,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0.012,  $\text{P}_2\text{O}_5$  0.006,  $\text{MnO}$  0.010,  $\text{S}$  0.004。钢液成分(%)为 0.6% C, 0.01% Si, 0.07% Mn, 0.009% P, 0.016% S。

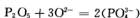
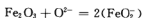
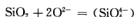
计算硫在渣—钢间的分配比。

解:根据完全离子溶液模型,假设熔渣中有下列离子:

正离子:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$

负离子:  $\text{SiO}_4^{4-}$ ,  $\text{FeO}_2^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$

三个复合阴离子的生成反应



$$n_{\text{Ca}^{2+}} = n_{\text{CaO}}^0 = 1.142 \quad n_{\text{Mg}^{2+}} = n_{\text{MgO}}^0 = 0.065$$

$$n_{\text{Fe}^{2+}} = n_{\text{FeO}}^0 = 0.085 \quad n_{\text{Mn}^{2+}} = n_{\text{MnO}}^0 = 0.010$$

$$n_{\text{SiO}_4^{4-}} = n_{\text{SiO}_2}^0 = 0.393 \quad n_{\text{FeO}_2^-} = 2n_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^0 = 0.024$$

$$n_{\text{PO}_4^{3-}} = 2n_{\text{P}_2\text{O}_5}^0 = 0.012 \quad n_{\text{S}^{2-}} = 0.004$$

$$\begin{aligned} n_{\text{O}^{2-}} &= n_{\text{CaO}}^0 + n_{\text{MgO}}^0 + n_{\text{FeO}}^0 + n_{\text{MnO}}^0 - 2n_{\text{SiO}_2}^0 - n_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^0 - 3n_{\text{P}_2\text{O}_5}^0 \\ &= 1.142 + 0.065 + 0.085 + 0.010 - 2 \times 0.393 - 0.085 - 3 \times 0.006 \\ &= 0.413 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sum n_+ &= n_{\text{Ca}^{2+}} + n_{\text{Mg}^{2+}} + n_{\text{Fe}^{2+}} + n_{\text{Mn}^{2+}} \\ &= 1.142 + 0.065 + 0.085 + 0.010 \\ &= 1.302 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sum n_- &= n_{\text{SiO}_4^{4-}} + n_{\text{FeO}_2^-} + n_{\text{PO}_4^{3-}} + n_{\text{S}^{2-}} + n_{\text{O}^{2-}} \\ &= 0.393 + 0.024 + 0.012 + 0.004 + 0.413 \\ &= 0.846 \end{aligned}$$

$$\sum X_{\text{SiO}_4^{4-}} = \frac{n_{\text{SiO}_4^{4-}} + n_{\text{FeO}_2^-} + n_{\text{PO}_4^{3-}}}{\sum n_-} = \frac{0.393 + 0.024 + 0.012}{0.846} = 0.507$$

$$\lg \gamma_{S^{2-}} - \gamma_{Fe^{2+}} = 1.53 \sum X_{Si^{4-}} - 0.17 = 1.53 \times 0.507 - 0.17 = 0.606$$

$$\gamma_{S^{2-}} - \gamma_{Fe^{2+}} = 4.04$$

$$\lg K_s = -\frac{3160}{1873} + 0.46 = -1.227$$

$$K_s = 0.060$$

$$\begin{aligned} \lg f_s &= e_s^S [\%S] + e_s^{Si} [\%Si] + e_s^C [\%C] + e_s^{Mn} [\%Mn] + e_s^P [\%P] \\ &= -0.028 \times 0.016 + 0.063 \times 0.01 + 0.112 \times 0.60 - \\ &\quad 0.026 \times 0.07 + 0.29 \times 0.009 \\ &= 0.0682 \end{aligned}$$

$$f_s = 1.17$$

$$\begin{aligned} L_s &= \frac{(\%S)}{[\%S]} \\ &= \frac{32K_s(\sum n_- - \sum n_+) f_s}{n_{Fe^{2+}} \gamma_{Fe^{2+}} \gamma_{S^{2-}}} \\ &= \frac{32 \times 0.06 \times 1.302 \times 0.846 \times 1.17}{0.085 \times 4.04} \\ &= 7.21 \end{aligned}$$

而实际数据为  $L_s = \frac{0.004 \times 32}{0.016} = 8$ , 说明离子理论的计算是正确的。

### 影响脱硫的因素

#### (1) 碱度

由反应  $[FeS] + (CaO) = (CaS) + [FeO]$

或  $[S] + (O^{2-}) = (S^{2-}) + [O]$

$$L_s = \frac{(\%S)}{[\%S]} = K_s \frac{X_{O^{2-}}}{[\%O]} \frac{\gamma_{O^{2-}}}{\gamma_{S^{2-}}} \cdot f_s$$

碱度  $R \uparrow$ , 则  $X_{O^{2-}} \uparrow$ ,  $L_s \uparrow$ ; 同时  $Ca^{2+}$  的增加, 减小了  $\gamma_{S^{2-}}$ , 也使  $L_s \uparrow$ 。

#### (2) FeO

由反应  $[S] + (O^{2-}) = (S^{2-}) + [O]$

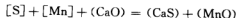
$$L_s = \frac{(\%S)}{[\%S]} = K_s \frac{X_{O^{2-}}}{[\%O]} \frac{\gamma_{O^{2-}}}{\gamma_{S^{2-}}} \cdot f_s$$

说明:  $FeO \uparrow$ , 引起  $[\%O] \uparrow$ , 使  $L_s \downarrow$ 。

总之, 脱 S 的有利因素: 增大  $CaO$ ,  $O^{2-} \uparrow$ , 减小  $FeO$  或  $[\%O] \downarrow$

#### (3) 炼钢过程中加入锰铁, 亦可脱 [S]

因为



$$L_s = \frac{(\%S)}{[\%S]} = K'_{Mn-S} \frac{[\%Mn]}{(\%MnO)} \cdot (\%CaO)$$

$$= K'_{\text{Mn-S}} \frac{(\% \text{CaO})}{L_{\text{Mn}}} \quad (3-3-31)$$

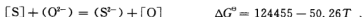
加入锰铁,  $[\% \text{Mn}] \uparrow, L_{\text{Mn}} \uparrow$ , 则  $L_{\text{S}} \uparrow$ 。

$(\% \text{CaO}) \uparrow, L_{\text{S}} \uparrow$ 。

由  $[\text{S}] + [\text{Mn}] = \text{MnS}_{(\text{s})} \quad \Delta G^\ominus = -156900 + 95.6T$

$T < 1378\text{K}$  时,  $\Delta G^\ominus < 0$ 。有可能  $\Delta G < 0$ 。所以低温时, 加 Mn 脱硫形成 MnS 也叫沉淀脱硫。

(4) 温度对脱硫的影响



$$\lg K_{\text{S}} = -\frac{6500}{T} + 2.025$$

很显然, 高温可使  $K_{\text{S}}$  增大, 由式 3-3-29, 可提高硫的分配比, 所以高温有利于脱硫。这有两重意义, 另一方面高温还可使高碱度熔渣均匀化, 以提高  $L_{\text{S}}$ 。

### 3.7 脱氧

为什么要脱氧?

当给钢液大量吹氧气使钢液中有害元素氧化后,  $[\% \text{O}] = 0.02 \sim 0.08$ 。低碳钢, 含氧量很高。钢液凝固时, 晶界上会出现  $\text{Fe}-\text{FeO}$  或  $\text{FeO}-\text{FeS}$  低熔点共晶体。这种钢在轧制时易产生热脆; 高、中碳钢, 其中氧虽然较少, 但由于钢凝固时, 氧的偏析造成氧在钢液内富集, 使  $\text{C}-\text{O}$  反应由原来的平衡出现不平衡, 产生  $\text{CO}$  气泡。有的气泡来不及上浮, 使凝固的钢锭内部产生气泡。Fe—O 相图, 如图 3-3-7 所示。

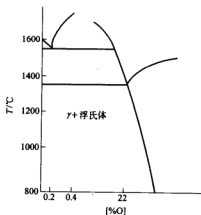


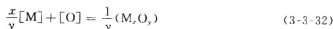
图 3-3-7 Fe—O 相图

## 3.7.1 脱氧方法及脱氧产物

(1) 沉淀脱氧: 给钢液中加入与氧的结合力强的脱氧元素, 形成新的氧化物并能从钢液中排出, 进入熔渣, 叫沉淀脱氧。添加的元素叫脱氧剂。

(2) 扩散脱氧: 钢液中的氧可通过向氧位较低的还原渣内扩散而排出, 称扩散脱氧。

## 3.7.1.1 脱氧反应热力学



$$K' = \frac{a_{\text{M}_x\text{O}_y}^{1/y}}{a_{[\text{O}]} a_{[\text{M}]}^{x/y}} = \frac{1}{[\% \text{M}]^{x/y} [\% \text{O}]} \frac{1}{f_{\text{M}}^{x/y} f_{\text{O}}} \quad (\text{设 } \text{M}_x\text{O}_y \text{ 是纯态})$$

令

$$K = [\% \text{M}]^{x/y} [\% \text{O}] f_{\text{M}}^{x/y} f_{\text{O}}$$

讨论元素的脱氧能力时, 常取  $f_{\text{M}} = f_{\text{O}} = 1$ 。

所以,  $K = [\% \text{M}]^{x/y} [\% \text{O}]$  由此得出各元素的脱氧能力曲线, 如图 3-3-8 所示。

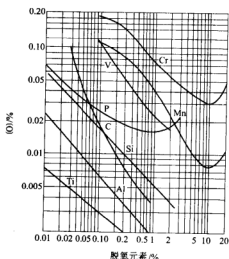


图 3-3-8 1600°C 下的脱氧能力曲线

$$\Delta G^\ominus = -RT \ln K' = RT \ln K$$

式中  $K$ ——脱氧常数。

可以看出, 脱氧能力的大小是  $\text{Ce} > \text{Zr} > \text{Ti} > \text{Al} > \text{B} > \text{Si} > \text{C} > \text{V} > \text{Mn} > \text{Cr}$ 。

## 3.7.1.2 脱氧产物上浮计算及一、二、三次夹杂物。

$$\text{球形质点上浮力} \quad \frac{4}{3}\pi r^3 g(\rho_m - \rho)$$

$$\text{上浮受到的阻力} \quad 6\pi r\eta v$$

式中  $g$  ——重力加速度,  $9.8 \text{ m/s}^2$ ;

$\rho_m, \rho$  ——钢液与夹杂物的密度;

$\eta$  ——钢液黏度,  $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ;

$v$  ——夹杂物上浮速度,  $\text{m/s}$ ;

$r$  ——夹杂物半径,  $\text{m}$ 。

$$\text{因为} \quad \frac{4}{3}\pi r^3 g(\rho_m - \rho) = 6\pi r\eta v$$

$$\text{所以} \quad v = \frac{2}{9} \frac{gr^2}{\eta} \frac{\rho_m - \rho}{\eta}$$

即  $v \propto r^2$ 。质点越大,上浮速度越快。

若脱氧产物未能完全排出而残留在钢中的称为一次夹杂物;

钢液凝固过程中,由于温度下降,  $K \uparrow$ , 反应向生成夹杂物方向移动,脱氧常数减小,析出的夹杂物叫二次夹杂物;凝固后钢中形成的夹杂物叫三次夹杂物。

## 3.7.1.3 锰、硅、铝的脱氧

## (1) Mn 脱氧

对反应  $[\text{Mn}] + (\text{FeO}) = (\text{MnO}) + [\text{Fe}]$ , 认为  $\text{MnO}$ ,  $\text{FeO}$  形成理想溶液, 且  $f_{\text{Mn}} f_{\text{O}} = 1$

$$\text{可以得到} \quad \lg K = \lg \frac{(\% \text{MnO})}{[\% \text{Mn}](\% \text{FeO})} = \frac{6440}{T} - 2.95$$

$$(\text{FeO}) = [\text{O}] + [\text{Fe}]$$

$$\lg L_{\text{O}} = \lg \frac{(\% \text{O})}{(\% \text{FeO})} = -\frac{6320}{T} + 0.734$$

上面二式联立求解, 可得:

$$[\% \text{O}] = \frac{100 L_{\text{O}}}{1 + K[\% \text{Mn}]} \quad (3-3-33)$$

这就是钢液中氧含量与锰含量的关系, 由此可以讨论或计算锰脱氧的情况。

## (2) Si 脱氧

$$\text{当} [\% \text{Si}] = 0.01 \sim 1, f_{\text{Si}} f_{\text{O}}^2 \approx 1$$

$$\text{所以} \quad [\text{Si}] + 2[\text{O}] = \text{SiO}_{2(s)} \quad \lg K' = -\lg [\% \text{Si}][\% \text{O}]^2 = \frac{30327}{T} - 11.58$$

## (3) Al 脱氧

$$2[\text{Al}] + 3[\text{O}] = \text{Al}_2\text{O}_{3(s)} \quad \Delta G^\ominus = -1218799 + 394.13 T$$

$$\lg K' = -\lg [\%Al]^2 [\%O]^3 = \frac{63655}{T} - 20.58$$

其中  $f_{Al}^2 f_O^3 \approx 1$

可以比较, 1600℃下, 同样脱氧剂浓度下 (如  $[\%M] = 0.01$ ),  $[\%O] = ?$

$$\text{Mn} \quad K' = 3.087 \quad \text{当} [\%Mn] = 0.01 \quad [\%O] = \frac{100 \times 0.0023}{1 + 3.078 \times 0.01} = 0.22$$

$$\begin{aligned} \text{Si} \quad K' = 4.09 \times 10^4 \quad [\%Si] = 0.01 \quad [\%O] &= \sqrt{\frac{1}{[\%Si]K'}} = \sqrt{\frac{1}{0.01 \times 4.09 \times 10^4}} \\ &= 0.049 \end{aligned}$$

$$\text{Al} \quad K' = 2.5 \times 10^{13} \quad [\%Al] = 0.01 \quad [\%O] = \sqrt[3]{\frac{1}{2.5 \times 10^{13} \times 0.01^2}} = 0.0007$$

### 3.7.1.4 复合脱氧

两种或两种以上脱氧剂同时加入, 产生两方面的作用: 其一, 提高了脱氧元素的脱氧能力。是因为复合脱氧反应形成的复合化合物导致脱氧常数降低; 其二, 获得熔点低, 易于聚合的液相脱氧产物, 使其在钢液中易于上浮进入渣液。

例: Si, Mn 复合脱氧。



对反应



$$\Delta G^0 = 2\Delta G_1^0 + \Delta G_2^0 + \Delta G_3^0 = -1136474.5 + 395.57T$$

1600℃时, 假设钢液中元素的活度系数皆为 1, 有

$$K = \frac{1}{[\%O]^4 [\%Si] [\%Mn]^2} = 1.077 \times 10^{11}$$

$$\text{若} \quad [\%Si] = 0.01, [\%Mn] = 0.01$$

$$\text{则} \quad [\%O] = 0.0505$$

上述脱氧后, 钢液中氧量与纯 Si 脱氧相比, 差不多, 但比用纯锰脱氧要低得多。但重要的是, 所得的氧化物是低熔点的易上浮的  $2MnO \cdot SiO_2$  (1345℃)

1600℃,  $a_{Mn} = 0.4$  时, Si, Mn 复合脱氧的平衡曲线或优势区图, 如图 3-3-9 所示。该图亦可指导我们使用 Si, Mn 进行脱氧。

### 3.7.1.5 扩散脱氧 (亦叫熔渣脱氧)

$$\begin{aligned} \text{利用反应} \quad (FeO) &= [O] + [Fe] \quad \Delta G = RT \ln \frac{L'_0}{L_0} \end{aligned}$$

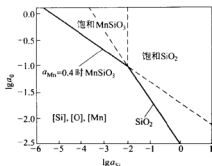


图 3-3-9 Si, Mn 复合脱氧优势区图

令  $L'_0 > L_0$ , 即  $\Delta G > 0$

使上述反应逆向进行。化学力促使钢液中的氧进入熔渣, 这种方法称为扩散脱氧。

其优点是, 由于是向熔渣上加入脱氧剂 (SiFe 粉, C 粉,  $\text{CaC}_2$ , Al 粉, CaSi 等)。脱氧产物不进入钢液, 因而不会沾污钢液。因此该种方法是冶炼优质钢的最佳方法。

其缺点, 反应速度慢, 冶炼时间长。

冶金中常用的克服方法是, 沉淀脱氧与扩散脱氧结合, 达到最好的冶金效果。

如电炉内扒去氧化渣后, 加入造渣料, 先用脱氧剂沉淀脱氧, 当稀薄渣形成后, 再采用扩散脱氧。

### 3.7.2 脱氧剂用量计算

#### 3.7.2.1 用于沉淀脱氧

设钢液中与剩余氧量平衡的残余脱氧元素的浓度为  $[\%M]$ ;

与  $n\text{mol}[\text{O}]$  结合的脱氧元素的质量为  $x$ 。则 100g 钢液脱氧剂用量为

$$W = x \frac{[\%O]_0 - [\%O]}{16n} + [\%M] \quad (3-3-34)$$

**例 3-3-7** 求  $1600^\circ\text{C}$  用硅脱氧生成纯  $\text{SiO}_2$  的脱氧常数。某炉钢液终点碳为 0.1%, 在  $1600^\circ\text{C}$  下, 用硅铁 (50%Si) 脱氧, 使成品钢含硅 0.27%, 需加入多少硅铁?

**解:** 先计算脱氧常数





$$\lg K' = \lg \frac{1}{[\%Si][\%O]^2} = \frac{30327}{T} - 11.58$$

$$T = 1873K \quad K' = 4.1 \times 10^4$$

$$K = \frac{1}{K'} = [\%Si][\%O]^2 = 2.4 \times 10^{-5}$$

$$100g \text{ 钢液硅铁用量 } W = x \frac{[\%O]_0 - [\%O]}{16n} + [\%Si]$$

现分别计算 $[\%O]_0$ 与 $[\%O]$

因为终点  $[\%C] = 0.1$ , 由  $m = [\%C][\%O] = 0.0025$

$$\text{所以 } [\%O]_0 = \frac{0.0025}{[\%C]} = \frac{0.0025}{0.1} = 0.025$$

又因为终点 $[\%Si] = 0.27$

$$\text{所以 } [\%O] = \sqrt{K/[\%Si]} = \sqrt{\frac{2.4 \times 10^{-5}}{0.27}} = 0.0094$$

$$W = 28 \frac{0.025 - 0.0094}{2 \times 16} + 0.27 = 0.284$$

$$\text{每吨钢需要加入的硅量 } \frac{0.284}{100} \times 1000 = 2.84kg$$

$$\text{用硅铁 } \frac{2.84}{0.5} = 5.68kg$$

### 3.7.2.2 用于扩散脱氧。

设 100g 钢液中加入 W 克合成渣。其中 FeO 的含量为 $(\%FeO)_0$ 。

由反应  $(FeO) = [O] + [Fe]$

初始  $(\%FeO)_0$   $[\%O]_0$

平衡  $[\%O]$  减少  $\frac{[\%O]_0 - [\%O]}{16} \text{ mol}$

平衡时, 渣中 FeO 的质量分数为

$$(\%FeO) = (\%FeO)_0 + M_{FeO} \frac{([\%O]_0 - [\%O])}{16} \frac{100}{w} \quad (3-3-35)$$

式中  $[\%O]$ ——脱氧后钢液中平衡氧含量。

由  $L_0 = \frac{[\%O]}{(\%FeO)\gamma_{FeO}} = 0.0023$  可计算合成渣的加入量 W。

例 3-3-8 钢液最初氧量为 0.02%。要求用合成渣脱氧后, 氧量降低到 0.005%。如果所用的合成渣组成为  $Al_2O_3 42\%$ ;  $CaO 56\%$ ;  $FeO 0.5\%$ ;  $\gamma_{FeO} = 0.9$ ;  $L_0 = 0.0023$ 。钢液温度 1600℃。试求合成渣的加入量。

解: 设 100g 钢液中加入合成渣 W 克。其中 FeO 的含量为 $(\%FeO)_0 = 0.5$ 。

$$L_0 = \frac{[\%O]}{(\%FeO)\gamma_{FeO}} = 0.0023$$

其中,  $[\%O] = 0.005$

$$(\%FeO) = (\%FeO)_0 + M_{FeO} \frac{([\%O]_0 - [\%O])}{16} \frac{100}{w}$$

$$\gamma_{FeO} = 0.9$$

代入  $L_0$  式中, 得:

$$\frac{0.005}{\left\{ 0.5 + 72 \frac{0.02 - 0.005}{16} \frac{100}{w} \right\} 0.9} = 0.0023$$

解得  $w = 3.5$

即 100g 钢液需加合成渣 3.5g。

### 3.7.3 钢液的碱土金属处理及真空处理

#### 3.7.3.1 钢液的 Ca 处理

纯铁在 1600℃ 时, Ca 的溶解度为 0.032%。但 C, Si, Ni, Al 能提高钙的溶解度, 特别是 C。钢液中每增加 1% 的 C, Ca 的溶解度差不多提高 1 倍左右, 所以高碳钢中钙的溶解度大。钢液加入 Ca 后, 有如下好处:

(1) 去除有色金属。

Ca 能与 N, P, As, Sb, Pb, Sn 等有色金属形成  $(Ca_3N_2)$ 、 $(Ca_3P_2)$ 、 $(Ca_3As_2)$ 、 $(Ca_3Sb_2)$ 、 $(Ca_3Pb)$ 、 $(Ca_3Sn)$  等不溶于铁中的化合物, 自铁液中排出。

(2) Ca, Al 脱氧或 Al 先脱氧再加 Ca 处理, 钢中氧的浓度可降低到很小值 (0.0001%);  $Al_2O_3$  夹杂可变为  $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ , 这是低熔点 (1400℃), 炼钢温度呈液态, 可聚合成大型夹杂上浮; 使在钢液中以固态存在的高熔点的  $Al_2O_3$  夹杂变性。



钙处理后的另外一个好处是, 使钢液中细小的夹杂物  $Al_2O_3$  减少, 在浇注时不堵塞水口。

#### 3.7.3.2 钢液真空处理

(1) 真空脱氧

在 1550~1620℃, 由于 C-O 反应平衡常数  $K$  随温度变化不大。

$$mp_{CO} = [\%O][\%C]$$

所以

$$m = 0.0025$$

可见,  $[\%C]$  一定时,  $p_{CO}$  与  $[\%O]$  成正比。

若  $[\%C] = 0.2$

$$p_{CO} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa} \quad [\%O] = 0.0125$$

$$p_{\text{CO}} = 1.01325 \times 10^4 \text{ Pa} \quad [\% \text{O}] = 0.00125$$

$$p_{\text{CO}} = 1.01325 \times 10^3 \text{ Pa} \quad [\% \text{O}] = 0.0001$$

故在真空下,碳变成了强脱氧剂。

但是,钢液中碳的脱氧能力随着体系压力降低而提高是有限度的。

因为 
$$p'_{\text{CO}} = 1.01325 \times 10^5 + H_m \rho_m g \times 10^5$$

或 
$$p_{\text{CO}} = 1 + H_m \rho_m g \times 10^{-5}$$

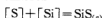
压力可以减少到  $10^{-4}$ , 但  $H_m \rho_m g$  是不能减少的。所以要获得氧含量极低的钢液, 不能单独靠真空, 还要综合利用其他方法。

### (2) 真空脱硫

可通过两种途径:  $[\text{S}] + [\text{C}] + \text{CaO}_{(s)} = \text{CaS} + \text{CO}$

$$1600^\circ\text{C} \quad [\% \text{C}] = 0.1 \quad p'_{\text{CO}} = 101.325 \text{ Pa 时}, [\% \text{S}] = 2 \times 10^{-5}$$

另外, 也可通过以下反应, 达到真空脱硫



### (3) 真空脱气

由于气体  $X_2$  在钢中溶解反应如下



$$K_X = \frac{a_X^2}{p_{X_2}^2} \text{ 或 } K_X = \frac{a_X}{p_{X_2}^{1/2}}$$

$$p_{X_2}^{1/2} K_X = a_X \quad (3-3-37)$$

$$p'_{X_2} \downarrow \text{ 则 } a_X \downarrow$$

**例 3-3-9** 与大气平衡的铁液含 2% C, 2% Ti 及  $10 \times 10^{-6} \% \text{H}$ 。欲使铁液中  $[\% \text{H}]$  下降到  $1 \times 10^{-6}$ 。试问需采用多大的真空度? ( $T = 1873 \text{ K}$ )

$$e_{\text{H}}^{\text{H}} = 0 \quad e_{\text{H}}^{\text{Ti}} = -0.019 \quad e_{\text{H}}^{\text{C}} = 0.06$$

$$\frac{1}{2} \text{H}_2 = 2[\text{H}] \quad \lg K_{\text{H}} = -\frac{1900}{T} - 1.58$$

解: 由反应

$$\frac{1}{2} \text{H}_2 = 2[\text{H}] \quad \lg K_{\text{H}} = -\frac{1900}{T} - 1.58$$

$T = 1873 \text{ K}$  时

$$K_{\text{H}} = 0.003$$

又

$$K_{\text{H}} = \frac{a_{\text{H}}}{p_{\text{H}_2}^{1/2}}$$

$$p_{\text{H}_2}^{1/2} K_{\text{H}} = f_{\text{H}} [\% \text{H}]$$

$$\lg f_{\text{H}} = e_{\text{H}}^{\text{H}} [\% \text{H}] + e_{\text{H}}^{\text{Ti}} [\% \text{Ti}] + e_{\text{H}}^{\text{C}} [\% \text{C}]$$

$$= -0.019 \times 2 + 0.06 \times 2$$

$$= 0.082$$

$$f_H = 1.2$$

$$\text{当 } [\%H] = 10 \times 10^{-4} \quad p_{H_2} = \left( \frac{f_H [\%H]}{K_H} \right)^2 = \left( \frac{1.2 \times 10 \times 10^{-4}}{0.003} \right)^2 = 0.16$$

$$[\%H] = 1 \times 10^{-4} \quad p_{H_2} = \frac{1.2 \times 1 \times 10^{-4}}{0.003} = 0.0016$$

$$\text{真空度 } p' = \frac{0.0016}{0.16} \times 1.01325 \times 10^5 = 1.01325 \times 10^3 \text{ Pa}$$

(4) 挥发性杂质的去除

有害的有色金属, Pb、Cu、As、Sn、Bi 等能否在真空中挥发去除?

由兰格缪尔公式, 纯组分  $i$

$$v_i = C \sqrt{\frac{M_i}{2\pi RT}} p_i^\circ \quad (3-3-38)$$

式中  $v_i$ ——元素  $i$  在真空中的挥发速率,  $\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ ;

$C$ ——兰氏系数;

$M_i$ —— $i$  的摩尔质量;

$p_i^\circ$ ——纯挥发组分的蒸气压。

当  $i$  在溶液中时, 由拉乌尔定律。

$$p_i = p_i^\circ x_i \gamma_i$$

$$\text{所以} \quad v_i = C \sqrt{\frac{M_i}{2\pi RT}} p_i^\circ x_i \gamma_i \quad (3-3-39)$$

对铁基二元系 Fe— $i$

设铁为  $a \text{ kg}$ ,  $i$  为  $b \text{ kg}$ 。在真空中处理到  $t$  时刻, 铁挥发了  $x \text{ kg}$ ,  $i$  挥发了  $y \text{ kg}$ 。

$$\text{则此时, } \frac{dx}{dt} = C \sqrt{\frac{M_{Fe}}{2\pi RT}} \gamma_{Fe} x_{Fe} p_{Fe}^\circ = C \sqrt{\frac{M_{Fe}}{2\pi RT}} \gamma_{Fe} p_{Fe}^\circ \frac{a-x}{a+b-x-y} \quad (3-3-40)$$

$$\frac{dy}{dt} = C \sqrt{\frac{M_i}{2\pi RT}} \gamma_i x_i p_i^\circ = C \sqrt{\frac{M_i}{2\pi RT}} \gamma_i p_i^\circ \frac{a-x}{a+b-x-y} \quad (3-3-41)$$

$$\frac{dy}{dx} = \sqrt{\frac{M_i}{M_{Fe}}} \frac{\gamma_i x_i p_i^\circ}{\gamma_{Fe} x_{Fe} p_{Fe}^\circ} = \sqrt{\frac{M_i}{M_{Fe}}} \frac{\gamma_i p_i^\circ}{\gamma_{Fe} p_{Fe}^\circ} \frac{b-y}{a-x} = a \frac{b-y}{a-x} \quad (3-3-42)$$

$$\frac{dy}{b-y} = a \frac{dx}{a-x} \quad (3-3-43)$$

$$\int_0^y \frac{dy}{b-y} = \int_0^x a \frac{dx}{a-x} \quad (3-3-44)$$

$$\frac{y}{b} = 1 - \left(1 - \frac{x}{a}\right)^a \quad \text{或} \quad 1 - \frac{y}{b} = \left(1 - \frac{x}{a}\right)^a \quad (3-3-45)$$

$$\alpha > 1 \text{ 时}, \quad \frac{y}{b} > \frac{x}{a} \quad i \text{ 的挥发大于铁的挥发}$$

$$\alpha = 1 \text{ 时} \quad \frac{y}{b} = \frac{x}{a} \quad i \text{ 的挥发等于铁的挥发}$$

$$\alpha < 1 \text{ 时} \quad \frac{y}{b} < \frac{x}{a} \quad i \text{ 的挥发小于铁的挥发}$$

### 3.7.4 脱氧时钢液中氧的极低值

#### 3.7.4.1 [%O]的极小值

如图 3-3-10 所示,大多数脱氧剂在脱氧时,加入的脱氧剂的量有一个最佳值,可使钢液中的氧含量达到最小,这可以从热力学理论上证明。对如下反应:

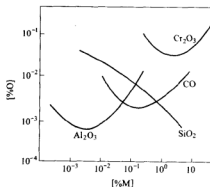


图 3-3-10 钢液中氧含量的极低值



$$m = a_M^x a_O^y = (f_M [\%M])^x (f_O [\%O])^y \quad (3-3-47)$$

式中  $m = \frac{1}{K}$  ( $K$  是反应平衡常数)

$$\lg m = x \lg f_M + x \lg [\%M] + y \lg f_O + y \lg [\%O] \quad (3-3-48)$$

$$\lg f_M = e_M^H [\%M] + e_M^O [\%O]$$

$$\lg f_O = e_O^H [\%O] + e_O^M [\%M]$$

所以

$$\lg m = (xe_M^M + ye_O^M)[\%M] + (xe_M^O + ye_O^O)[\%O] + \frac{x}{2.303} \ln[\%M] + \frac{y}{2.303} \ln[\%O] \quad (3-3-49)$$

注意到,在一定温度下,  $\lg m$  是常数,由式 3-3-49 求  $[\%O]$  对  $[\%M]$  的导数,并整理得

$$\frac{d[\%O]}{d[\%M]} = \frac{xe_M^M + ye_O^M + \frac{x}{2.303} \ln[\%M]}{xe_M^O + ye_O^O + \frac{y}{2.303} \ln[\%O]} \quad (3-3-50)$$

欲使  $[\%O]$  对  $[\%M]$  的函数有极小值,须

$$\frac{d[\%O]}{d[\%M]} = 0; \text{同时} \frac{d^2[\%O]}{d[\%M]^2} > 0$$

由  $\frac{d[\%O]}{d[\%M]} = 0$  得

$$xe_M^M + ye_O^M + \frac{x}{2.303} \ln[\%M] = 0$$

$$\text{或} \quad \frac{x}{2.303} \ln[\%M] = -(xe_M^M + ye_O^M) \quad (3-3-51)$$

$$\text{所以} \quad [\%M] = e^{\frac{2.303(xe_M^M + ye_O^M)}{x}} \quad (3-3-52)$$

时,  $[\%O]$  有极小值,将  $[\%M]$  值代入式 3-3-49 得

$$\lg m = (xe_M^M + ye_O^M) \left[ e^{\frac{2.303(xe_M^M + ye_O^M)}{x}} - 1 \right] + (xe_M^O + ye_O^O)[\%O] + \frac{y}{2.303} \ln[\%O] \quad (3-3-53)$$

或

$$(xe_M^O + ye_O^O)[\%O] + \frac{y}{2.303} \ln[\%O] + \{ (xe_M^M + ye_O^M) [e^{\frac{2.303(xe_M^M + ye_O^M)}{x}} - 1] - \lg m \} = 0 \quad (3-3-54)$$

解式 3-3-54 可以得到用  $M$  作脱氧剂时,  $[\%O]$  的极小值。

#### 3.7.4.2 $[\%O]$ 的极小值存在的条件

(1) 第一条件:

由  $\frac{d[\%O]}{d[\%M]} = 0$  得到的式 3-3-51, 可以得到

$[\%O]$  的极小值存在的第一条件:

$$xe_M^M + ye_O^M < 0 \quad (3-3-55)$$

(2) 第二条件:

由  $\frac{d^2[\%O]}{d[\%M]^2} > 0$  得

$$\left( xe_M^0 + ye_O^0 + \frac{y}{2.303[\%O]} \right) \frac{x}{2.303[\%M]^2} > 0$$

只有  $\left( xe_M^0 + ye_O^0 + \frac{y}{2.303[\%O]} \right) > 0$

亦即

$$\left( \frac{y}{2.303[\%O]} \right) > -(xe_M^0 + ye_O^0)$$

所以

$$xe_M^0 + ye_O^0 < 0 \text{ (第二条件)} \quad (3-3-56)$$

若 M 作为脱氧剂, 只有同时满足第一条件、第二条件,  $[\%O]$  才有极小值。可以看出若  $[\%O]$  达到极小值后, 再增加 M, 钢液中的氧反而会会增加。

## 第四章 应用实例

### 4.1 奥氏体不锈钢冶炼过程热力学分析

#### 4.1.1 奥氏体不锈钢冶炼发展的三个阶段

所谓“不锈”是指抗晶间腐蚀能力强,况且钢中含碳量越低,则抗腐蚀能力越强。

1Cr18Ni9Ti 是奥氏体不锈钢的典型钢种,其成分标准:  $\%C \leq 0.12$ ,  $\%Cr \leq 17 \sim 19$ ,  $\%Ni \leq 8 \sim 9.5$ ;  $\%Mn \leq 1 \sim 2$ ,  $\%S \leq 0.02$ ,  $\%P \leq 0.035$ 。

不锈钢的发展方向是超低碳不锈钢:  $\%C \leq 0.02$  或更低。为此:自发现不锈钢至今,其冶炼的方法共经历了 3 个发展阶段:

(1)(1926~1940)配料熔化法,此时还没有吹氧熔炼。

其特点为:

1)用低碳原料;在铁方面,用的是工业纯铁或低碳废钢;用纯 Ni;低碳铬铁(0000Cr,含 Cr65%~70%,C0.06%)。

2)电炉内冶炼基本上是熔化过程,只是碳电极增碳 0.08~0.1,冶炼过程不能脱碳。

其缺点为:

最大不足之处,原料受到限制,甚至于不能使用不锈钢返回料。

因为:1)电炉熔化时,增碳 0.1%,使碳超标;

2)若加矿石对碳进行氧化,则 Cr 先被氧化,而 C 不能氧化。

那一时期,不锈钢的生产和使用都受到极大的限制。

(2)返回吹氧法(1940~1970,1939 年美国专利)——不锈钢冶炼第一次革命。

方法:利用返回料冶炼不锈钢,熔化过程不怕增碳。熔清后,  $[C]$  含量可高于成品钢的 0.3%。吹氧不仅可以使碳降低,熔池温度也可升高 200℃;脱碳产生的 CO 的沸腾,还可脱去  $[N]$ ,  $[H]$  等气体。停吹后,熔池  $[\%Cr] = 10 \sim 10.5$ ,再加入低碳铬铁调整至标准。

优点:1)可以使用返回料;

2)末期加 Si,可从渣中回收部分 Cr,使 Cr 总回收率达 88%~92%;

3)不怕增碳。

缺点:1)前期 Cr 不能配足,只能配 12%~13%;

2)末期加铬铁,必须是低碳铬铁。

这一阶段的不锈钢的冶炼技术极大地促进了不锈钢的发展,但由于还有如上两方面的不足,还是限制了不锈钢的应用。

(3)高碳真空吹炼法(20 世纪 70 年代以后)——不锈钢冶炼第二次革命。



方法:常压吹氧脱碳到一定量后,进行真空处理进一步脱[C]。

特点:1)原料不受限制,任何高碳原料均可采用。

2)Cr可一次配足。

该方法,由于降低了冶炼成本,极大地促进了不锈钢的应用和发展。以下从热力学上对其进行分析。

#### 4.1.2 不锈钢冶炼过程热力学

##### 热力学计算

不锈钢冶炼过程热力学集中表现在两个反应上:



由式 3-4-1 及式 3-4-2,得:

$$\begin{aligned} \frac{3}{2}[\text{Cr}] + 2\text{CO} &= \frac{1}{2}\text{Cr}_3\text{O}_{4(s)} + 2[\text{C}] \\ \Delta G^\circ &= -440488 + 291.973T \\ \Delta G &= \Delta G^\circ + RT \ln \frac{f_{\text{C}}^2 [\% \text{C}]^2}{f_{\text{Cr}}^{3/2} [\% \text{Cr}]^{3/2} p_{\text{CO}}^2} \end{aligned} \quad (3-4-3)$$

采用: $e_{\text{C}}^{\text{C}} = 0.14$	$e_{\text{Cr}}^{\text{Cr}} = -0.0003$	$e_{\text{Ni}}^{\text{Ni}} = 0.009$
$e_{\text{C}}^{\text{Cr}} = -0.024$	$e_{\text{Cr}}^{\text{C}} = -0.12$	$e_{\text{Ni}}^{\text{C}} = 0.042$
$e_{\text{C}}^{\text{Ni}} = 0.012$	$e_{\text{Cr}}^{\text{Ni}} = 0.0002$	$e_{\text{Ni}}^{\text{Cr}} = -0.0003$

令  $\Delta G = 0$ 。

简化后,得:

$$\begin{aligned} 4.575T\{0.46[\% \text{C}] - 0.0476[\% \text{Cr}] + 0.0237[\% \text{Ni}] + 2\lg[\% \text{C}] - \\ 1.5\lg[\% \text{Cr}] - 2\lg p_{\text{CO}}\} = 111200 - 73.54T \end{aligned} \quad (3-4-4)$$

或

$$\begin{aligned} \{0.46[\% \text{C}] - 0.0476[\% \text{Cr}] + 0.0237[\% \text{Ni}] + 2\lg[\% \text{C}] - 1.5\lg[\% \text{Cr}] - \\ 2\lg p_{\text{CO}} + 16.074\}T = 24306 \end{aligned} \quad (3-4-5)$$

此方程即是冶炼达到平衡时,各组元浓度、CO 压力、温度  $T$  之间关系,如图 3-4-1 所示,可以算出 C、Cr 氧化的转化温度。

根据方程式 3-4-5,通过计算以下情况,见表 3-4-1,对高碳真空法冶炼不锈钢从热力学理论上进一步的解释:

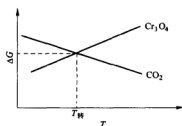


图 3-4-1 不锈钢冶炼去碳保铬的转化温度

表 3-4-1 冶炼不锈钢的各种条件下的转化温度

分类	元 素			$p_{CO}$	条 件 说 明	转化温度/℃
	Cr	Ni	C			
1	12	9	0.35	1	[Cr]、[Ni]、 $p_{CO}$ 不变,随[%C]↓, $T_{转}$ ↑	1555
2	12	9	0.1	1		1727
3	12	9	0.05	1		1835
4	18	9	0.05	1	[C]、[Ni]、 $p_{CO}$ 不变,随[%Cr]↓, $T_{转}$ ↓	1945
5	12	9	0.05	1		1835
6	10	9	0.05	1		1800
7	18	9	0.05	1	[Cr]、[Ni]、[C]不变,随 $p_{CO}$ ↓, $T_{转}$ ↓	1945
8	18	9	0.05	1/2		1830
9	18	9	0.05	1/5		1690
10	18	9	0.05	1/10		1600
11	18	9	0.35	1	[%Cr]=18, $p_{CO}$ 不变, [%C]↓, $T_{转}$ ↑; [%Cr]=18, [%C]=0.35, $p_{CO}$ ↓, $T_{转}$ ↓	1627
12	18	9	0.1	1		1820
13	18	9	0.05	1		1945
14	18	9	0.35	2/3		1575
15	18	9	0.02	1/20		1630

(1) 相同的 Cr、Ni 含量和 CO 压强, 欲冶炼的不锈钢的碳含量从 0.35 降低到 0.05 时, 则转化温度, 也即熔池的最低温度由 1555℃ 升高到 1835℃。

(2) 相同的 C、Ni 含量和 CO 压强, 欲冶炼的不锈钢配加的铬含量从 10 升高到 18 时, 则

转化温度,也即熔池的最低温度由 1800℃ 升高到 1945℃。

(3) 相同的 Cr、Ni 和 C 含量(0.05),当冶炼的不锈钢的一氧化碳压强从 1 降低到 0.1 时,则转化温度,也即熔池的最低温度由 1945℃ 降低到 1600℃。

(4) 冶炼超低碳不锈钢 $[\%C]=0.02$ ,Cr、Ni 一次配到位,计算表明,只要 CO 的压强(实际是气氛的真空度)为 0.05 时,冶炼温度达到 1630℃ 就可以了。

#### 工艺过程的热力学解释

通过以上计算,对不锈钢冶炼的 3 个阶段都可进行热力学理论分析。工艺上要注意:

(1) 镍在整个冶炼过程中不会氧化,只可能在电弧高温区微量挥发。一般装料时,放在炉底,远离电极。

(2) 热力学上对铬创造不氧化条件,而对碳尽可能有利于氧化。

(3) 如果有部分铬氧化入渣,要加入硅铁将其还原入钢液。

以下用热力学对三种冶炼方法进行解释:

1) 配料熔化法。(注:为什么不能用矿石“去碳保铬”。)

由表 3-4-1 可以看出,对 $[\%Cr]=12$ , $[\%Ni]=9$ 的钢液,欲将 $[\%C]$ 从 0.35 降至 0.1,则熔池温度至少要达到 1727℃。而在当时,加入矿石对碳氧化的情况下,这个温度是难以实现的。

2) 返回吹氧法。

工艺特点:

① 熔清后,熔池含 $[C]$ 有意提高 0.3%~0.35%。吹氧,一方面氧化一部分 Cr(注:每氧化 1% Cr,熔池温度提高 110℃ 左右)。当 Cr 氧化 2% 左右,C 大量氧化(因为此时达到或超过去碳保铬的转化温度)。生成的 CO 气还可以带走钢水 $[H]$ 及 $[N]$ ;

② 配料时, $[Cr]$ 只配到 12%~13%,而不能配足应有的含量 18%~19%,因为 $[\%Cr]=18$ , $[\%Ni]=9$ 。若将碳降低至 $[\%C]=0.1$ , $T_{\#}=1820^{\circ}\text{C}$ ;  $[\%C]=0.05$ , $T_{\#}=1945^{\circ}\text{C}$ 。这样的温度虽然可以达到,但电炉炉衬寿命显著下降。

3) 高碳真空吹炼法。

工艺特点:

$[\%Cr]=18$ , $[\%Ni]=9$ ,要冶炼 $[\%C]=0.05$ 的不锈钢,就要营造  $p_{CO}=1/10$  的真空条件,才能使最低冶炼温度  $T_{\#}=1600^{\circ}\text{C}$ ,即正常的电炉冶炼温度;若 $[\%C]=0.02$ ,就要求若  $p_{CO}=1/20$ ,最低冶炼温度稍高一点, $T_{\#}=1630^{\circ}\text{C}$ 。

可以看出,真空度越高,吹炼温度越低( $T_{\#}$ )。

#### 4.1.3 各种新的不锈钢冶炼工艺简介

各种新的不锈钢冶炼工艺简介如下:

(1) AOD(氩氧混吹脱碳)。电炉熔化金属料,不锈钢返回料比例下限; $[Cr]$ 可配到 20% 左右, $[C]$ 高低均可(一般 0.5%);熔化后 1560~1650℃,去渣,将钢液移到侧吹转炉,Ar—O<sub>2</sub> 以钢水底部吹入。初 O<sub>2</sub> 量大, $[C]$ 低后,O<sub>2</sub> 量减小,Ar 气量增大。终 $[C]=0.02\%\sim 0.03\%$ 以下, $[Cr]$ 约氧化掉 1.5 进入炉渣;加 SiFe 或 CrSiFe 对炉渣还原,Cr 回收率可达 97%~98%。

## (2) LD—VOD 法

铁水( $[\%C]=6$ ),配足 $[Cr]=20\%$ ,在顶吹氧气转炉用 $O_2$ 吹炼,Si、C与O反应,温度迅速上升, $[\%C]=0.1\sim 0.25$ ,炉温可达 $1800^\circ\text{C}$ 。顶吹,倒入钢包,真空处理, $[C]$ 可达 $0.005\%$ 。当 $[\%C]$ 达 $0.04$ 时,由于C—O反应进行缓慢,炉底吹氩,搅拌,可促进C—O反应进行。含Cr渣用Si还原。

## (3) 其他方法

1) 顶吹转炉—双液循环真空吹氧(RH—OB);

2) 顶吹转炉真空脱氧;

3) 电炉—钢包真空吹氧(EL—VOD);

4) ASEA—SKF(电炉熔清—真空钢包精炼)。

以上方法都可以从热力学原理中找出答案。

## 4.2 铁水同时脱S脱P的物理化学模型

## 课题背景

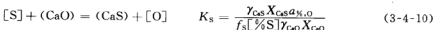
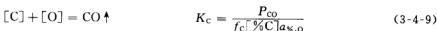
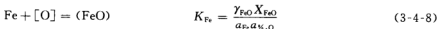
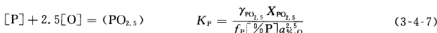
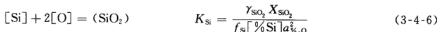
铁水预处理是钢铁冶金的一个重要环节,特别是现在资源紧张及品种、品质要求严格的情况下尤为为重要。早期研究用 $Na_2CO_3$ 在铁水中同时脱S、P,其效果较好,但有以下问题:

(1) $Na_2CO_3$ 渣对耐火材料有强烈的腐蚀性;(2)价格也较昂贵。后来有人研究发现,以CaO为溶剂,添加 $CaF_2$ 、 $CaCl_2$ 及氧化剂如 $FeO$ 、 $Fe_2O_3$ 或 $O_2$ 对同时脱S、P也是非常有效的。

以下介绍其物理化学模型。

## 热力学模型

考虑如下反应



假设:

(1) 所有活度系数 $\gamma$ 、 $f$ 守常;

(2)  $(\%CaO)^b = (\%CaO)^*$   
 $[\%Fe]^b = [\%Fe]^*$  } (界面浓度=内部浓度);

(3) 不考虑 $(FeS)$ 存在(或S是以 $CaS$ 的形式存在于渣中);

(4) 铁的氧化物在渣中只以 $(FeO)$ 形式存在, $Fe_2O_3$ 可被还原,不予以考虑;

(5) C—O反应速率考虑逸出常数 $G_{CO}[\text{mol}/(\text{s} \cdot \text{m}^2)]$ 。

$$J_{\text{CO}} = G_{\text{CO}} \left( \frac{p_{\text{CO}}^*}{p} - 1 \right)$$

式中  $p_{\text{CO}}^*$ ——界面上 CO 的饱和压力, Pa;

$p^0$ ——单位大气压,  $1.01325 \times 10^5$  Pa。

(6) 界面化学反应速度很快, 即界面浓度等于平衡浓度。

渣相中摩尔分数  $x_i$  与质量分数(%)之间关系

$$x_i = \frac{(\%i)\rho_s}{100M_i} \cdot \frac{1}{C}$$

式中  $C$ ——炉渣总摩尔浓度, mol/m<sup>3</sup>;

$\rho_s$ ——炉渣的密度。

得出经过改良的平衡常数(modified equilibrium constant)

$$E_{\text{Si}} = \frac{(\% \text{SiO}_2)^*}{[\% \text{Si}] \cdot a_{\text{Si},0}^2} = \frac{100CM_{\text{SiO}_2} f_{\text{Si}} K_{\text{Si}}}{\rho_s \gamma_{\text{SiO}_2}} \quad (3-4-11)$$

$$E_{\text{P}} = \frac{(\% \text{PO}_{2.5})^*}{[\% \text{P}] \cdot a_{\text{P},0}^{2.5}} = \frac{100CM_{\text{PO}_{2.5}} f_{\text{P}} K_{\text{P}}}{\rho_s \gamma_{\text{PO}_{2.5}}} \quad (3-4-12)$$

$$E_{\text{Fe}} = \frac{(\% \text{FeO})^*}{a_{\text{Fe},0}} = \frac{100CM_{\text{FeO}} a_{\text{Fe}} K_{\text{Fe}}}{\rho_s \gamma_{\text{FeO}}} \quad (3-4-13)$$

$$E_{\text{C}} = \frac{p_{\text{CO}}^*}{[\% \text{C}] \cdot a_{\text{C},0}} = f_{\text{C}} K_{\text{C}} \quad (3-4-14)$$

$$E_{\text{S}} = \frac{(\% \text{CaS})^* \cdot a_{\text{S},0}}{[\% \text{S}] \cdot (\% \text{CaO})^*} = \frac{M_{\text{CaS}} f_{\text{S}} \gamma_{\text{CaO}} K_{\text{S}}}{M_{\text{CaO}} \gamma_{\text{CaS}}} \quad (3-4-15)$$

#### 动力学模型

由传质方程:

$$J_{\text{Si}} = F_{\text{Si}} \{ [\% \text{Si}]^b - [\% \text{Si}]^* \} = F_{\text{SiO}_2} \{ (\% \text{SiO}_2)^* - (\% \text{SiO}_2)^b \} \quad (3-4-16)$$

$$J_{\text{P}} = F_{\text{P}} \{ [\% \text{P}]^b - [\% \text{P}]^* \} = F_{\text{PO}_{2.5}} \{ (\% \text{PO}_{2.5})^* - (\% \text{PO}_{2.5})^b \} \quad (3-4-17)$$

$$J_{\text{S}} = F_{\text{S}} \{ [\% \text{S}]^b - [\% \text{S}]^* \} = F_{\text{CaS}} \{ (\% \text{CaS})^* - (\% \text{CaS})^b \} \quad (3-4-18)$$

$$J_{\text{Fe}} = F_{\text{FeO}} \{ (\% \text{FeO})^* - (\% \text{FeO})^b \} \quad (3-4-19)$$

$$J_{\text{C}} = F_{\text{C}} \{ [\% \text{C}]^b - [\% \text{C}]^* \} = G_{\text{CO}} \left( \frac{p_{\text{CO}}^*}{p} - 1 \right) \quad (3-4-20)$$

$$J_{\text{O}} = F_{\text{O}} \{ [\% \text{O}]^b - [\% \text{O}]^* \} \quad (3-4-21)$$

$$\text{注: } F_i = \frac{k_i \rho}{100 M_i}$$

因为

$$J_i = k_i \{C_i^* - C_i^b\}$$

而

$$C_i = \frac{\rho_i}{100 M_i} [\%i]$$

所以

$$J_i = \frac{k_i \rho_i}{100 M_i} \{[\%i]^* - [\%i]^b\}$$

式中  $J_i$ —— $\text{mol}/(\text{s} \cdot \text{m}^2)$ ;

$\rho_i$ ——熔体的密度,若组元  $i$  在熔渣中,则为  $\rho_i$ ;若组元  $i$  在钢液中,则为  $\rho_{\text{Fe}}$ ;

$k_i$ ——传质系数,  $k_i = \frac{D_i}{\delta_i}$ 。

用传质系数  $F_i$ ,修正的平衡常数  $E_i$ ,熔体内部浓度  $(\%i)^b$  或  $[\%i]^b$ ,界面氧的活度  $a_{\text{Fe},\text{O}}^*$  表达界面浓度  $(\%i)^*$  或  $[\%i]^*$ 。

由式 3-4-16 可得

$$F_{\text{Si}} \{[\% \text{Si}]^b - [\% \text{Si}]^*\} = F_{\text{SiO}_2} \{(\% \text{SiO}_2)^* - (\% \text{SiO}_2)^b\}$$

由式 3-4-11 可得

$$(\% \text{SiO}_2)^* = E_{\text{Si}} a_{\text{Fe},\text{O}}^{*2} [\% \text{Si}]^* \quad (3-4-22)$$

所以  $F_{\text{Si}} \{[\% \text{Si}]^b - [\% \text{Si}]^*\} = F_{\text{SiO}_2} \{E_{\text{Si}} a_{\text{Fe},\text{O}}^{*2} [\% \text{Si}]^* - (\% \text{SiO}_2)^b\}$

整理,得

$$[\% \text{Si}]^* = \frac{F_{\text{Si}} [\% \text{Si}]^b + F_{\text{SiO}_2} (\% \text{SiO}_2)^b}{F_{\text{SiO}_2} E_{\text{Si}} a_{\text{Fe},\text{O}}^{*2} + F_{\text{Si}}} \quad (3-4-23)$$

$$(\% \text{SiO}_2)^* = \frac{F_{\text{Si}} [\% \text{Si}]^b + F_{\text{SiO}_2} (\% \text{SiO}_2)^b}{F_{\text{SiO}_2} + \frac{F_{\text{Si}}}{E_{\text{Si}} a_{\text{Fe},\text{O}}^{*2.5}}} \quad (3-4-24)$$

同理,由式 3-4-12~式 3-4-15 及式 3-4-17~式 3-4-21 可得:

$$[\% \text{P}]^* = \frac{F_{\text{P}} [\% \text{P}]^b + F_{\text{FeO}_{2.5}} (\% \text{PO}_{2.5})^b}{F_{\text{FeO}_{2.5}} E_{\text{P}} a_{\text{Fe},\text{O}}^{*2.5} + F_{\text{P}}} \quad (3-4-25)$$

$$(\% \text{PO}_{2.5})^* = E_{\text{P}} [\% \text{P}]^* a_{\text{Fe},\text{O}}^{*2.5} \quad (3-4-26)$$

$$(\% \text{PO}_{2.5})^* = \frac{F_{\text{P}} [\% \text{P}]^b + F_{\text{FeO}_{2.5}} (\% \text{PO}_{2.5})^b}{F_{\text{FeO}_{2.5}} + \frac{F_{\text{P}}}{E_{\text{P}} a_{\text{Fe},\text{O}}^{*2.5}}} \quad (3-4-27)$$

$$[\% \text{S}]^* = \frac{F_{\text{S}} [\% \text{S}]^b + F_{\text{CaS}} (\% \text{CaS})^b}{F_{\text{S}} + \frac{F_{\text{CaS}} E_{\text{S}} (\% \text{CaO})^b}{a_{\text{Fe},\text{O}}^*}} \quad (3-4-28)$$

$$(\% \text{CaS})^* = \frac{E_s (\% \text{CaO})^b}{a_{\text{Ni},0}^*} [\% \text{S}]^* \quad (3-4-29)$$

$$(\% \text{CaS})^* = \frac{F_s [\% \text{S}]^b + F_{\text{CaS}} (\% \text{CaS})^b}{F_{\text{CaS}} + \frac{F_s a_{\text{Ni},0}^*}{E_s (\% \text{CaO})^b}} \quad (3-4-30)$$

$$[\% \text{C}]^* = \frac{F_c [\% \text{C}]^b + G_{\text{CO}}}{\frac{E_c a_{\text{Ni},0}^* G_{\text{CO}}}{p^b} + F_c} \quad (3-4-31)$$

$$p_{\text{CO}}^* = E_c [\% \text{C}]^* a_{\text{Ni},0}^* \quad (3-4-32)$$

$$p_{\text{CO}}^* = \frac{F_c [\% \text{C}]^b + G_{\text{CO}}}{\frac{G_{\text{CO}}}{p^b} + \frac{F_c}{E_c a_{\text{Ni},0}^*}} \quad (3-4-33)$$

$$(\% \text{FeO})^* = E_{\text{Fe}} a_{\text{Ni},0}^* \quad (3-4-34)$$

将式 3-4-23、式 3-4-25、式 3-4-28、式 3-4-31 代入式 3-4-16~式 3-4-20, 且  $a_{\text{Ni},0}^* = f_0 [\% \text{O}]^*$ , (设  $f_0 = 1$ ), 得一组方程:

$$J_i = f_i (a_{\text{Ni},0}^*), i = \text{S, O, Fe, C, Si, P}. \quad (3-4-35)$$

即为反应过程的动力学模型, 亦可写为:

$$J_{\text{S}} = F_{\text{S}} \left\{ [\% \text{Si}]^b - \frac{F_{\text{Si}} [\% \text{Si}]^b + F_{\text{SiO}_2} (\% \text{SiO}_2)^b}{F_{\text{SiO}_2} E_{\text{S}} a_{\text{Ni},0}^{*2} + F_{\text{Si}}} \right\} \quad (3-4-36)$$

$$J_{\text{P}} = F_{\text{P}} \left\{ [\% \text{P}]^b - \frac{F_{\text{P}} [\% \text{P}]^b + F_{\text{PO}_{2.5}} (\% \text{PO}_{2.5})^b}{F_{\text{PO}_{2.5}} E_{\text{P}} a_{\text{Ni},0}^{*2.5} + F_{\text{P}}} \right\} \quad (3-4-37)$$

$$J_{\text{S}} = F_{\text{S}} \left\{ [\% \text{S}]^b - \frac{F_{\text{S}} [\% \text{S}]^b + F_{\text{CaS}} (\% \text{CaS})^b}{F_{\text{S}} + \frac{F_{\text{CaS}} E_{\text{S}} (\% \text{CaO})^b}{a_{\text{Ni},0}^*}} \right\} \quad (3-4-38)$$

$$J_{\text{Fe}} = F_{\text{Fe}} (E_{\text{Fe}} a_{\text{Ni},0}^* - (\% \text{FeO})^b) \quad (3-4-39)$$

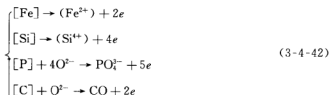
$$J_{\text{C}} = F_{\text{C}} \left\{ [\% \text{C}]^b - \frac{F_{\text{C}} [\% \text{C}]^b + G_{\text{CO}}}{\frac{E_{\text{C}} a_{\text{Ni},0}^* G_{\text{CO}}}{p^b} + F_{\text{C}}} \right\} \quad (3-4-40)$$

$$J_{\text{O}} = F_{\text{O}} \{ [\% \text{O}]^b - [\% \text{O}]^* \} \quad (3-4-41)$$

对反应式 3-4-6~式 3-4-10 的电化学反应如下:

氧化反应(阳极反应)

失电子



还原反应(阴极反应)

得电子



所以  $2n_{\text{S}} + 2n_{\text{O}} = 2n_{\text{Fe}} + 2n_{\text{C}} + 4n_{\text{Si}} + 5n_{\text{P}} \quad (3-4-44)$

或  $J_{\text{S}} + J_{\text{O}} = 2J_{\text{Fe}} + 2.5J_{\text{P}} + J_{\text{Fe}} + J_{\text{C}} \quad (3-4-45)$

将式 3-4-36~式 3-4-41 代入式 3-4-45, 利用初始条件, 可求  $a_{\%i,0}^*$ , 再代入式 3-4-25~式 3-4-34, 可求出界面浓度  $(\%i)^*$  或  $[\%i]^*$ , 再求出组元  $i$  在钢液和渣相中的传质通量  $J_i$ 。

对金属组元:

$$J_i = \frac{dn_i}{dt} \frac{1}{A} = \frac{k_i \rho_M}{100M_i} \{ [\%i]^* - [\%i]^b \} \quad (3-4-46)$$

而  $n_i = \frac{V\rho_m}{100M_i} [\%i] \quad (3-4-47)$

将式 3-4-47 代入式 3-4-46, 并考虑实际计算的需要, 将导数改为“ $\Delta$ ”, 整理得

$$\frac{\Delta[\%i]}{\Delta t} = \frac{A}{V} \cdot k_i \{ [\%i]^* - [\%i]^b \} \quad (3-4-48)$$

式中  $V$ ——金属熔体的体积。

炉渣组元:

$$\frac{\Delta a_i}{\Delta t} = A k_p \rho_s \{ (\%i)^* - (\%i)^b \} + \rho_m (\%i) \quad (3-4-49)$$

式中  $\rho_m$ ——喷粉吹入。

综合以上讨论, 该问题的处理方法可以归纳为以下步骤:

(1) 将初始条件代入动力学模型式 3-4-36~式 3-4-41, 得

$$(\%i)^* = f(a_{\%i,0}^*) \quad (3-4-50)$$



$$(\%i)^* = f(a_{Ni,0}^*) \quad (3-4-51)$$

计算机程序框图如图 3-4-2 所示。

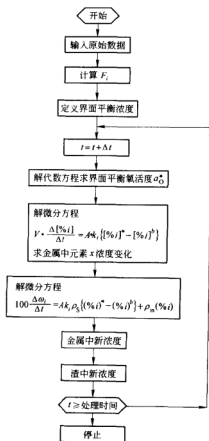


图 3-4-2 计算机程序框图

- (2) 将式 3-4-50, 式 3-4-51 代入  $J_i = f_i(a_{Ni,0}^*)$  中;
- (3) 再代入电平衡方程  $J_s + J_o = 2J_{ss} + 2.5J_p + J_r + J_c$  中, 求  $a_{Ni,0}^*$ ;
- (4) 将  $a_{Ni,0}^*$  代入式 3-4-50、式 3-4-51, 求得  $(\%i)_o^*$ ,  $(\%i)_o^b$ ;
- (5) 用求得  $(\%i)_o^*$ ,  $[\%i]_o^b$  代入下式, 得

$$\frac{\Delta[\%i]_1}{\Delta t} = \frac{A}{V} \cdot k_i \{ [\%i]_o^* - [\%i]_o^b \}$$

$$\frac{\Delta(\%i)_1}{\Delta t} = Ak_s \rho_s \{ (\%i)_o^* - (\%i)_o^b \} + \rho_m (\%i)_m$$

定出  $\Delta t$  数值, 可得  $\Delta[\%i]_1, \Delta(\%i)_1$ , 令

$$[\%i]_1^* = [\%i]_0^* - \Delta[\%i]_1$$

$$(\%i)_1^* = (\%i)_0^* - \Delta(\%i)_1$$

其中,  $(\%i)_0^*, [\%i]_0^*$  分别为溶渣和铁液中组元的初始值。

(6) 以  $(\%i)_1^*, [\%i]_1^*$  分别为溶渣和铁液中组元的初始值, 重复(1)~(5)步骤。

例: 金属重 3kg; 粉剂质量 180g, 喷粉总时间 700s (假设均匀地在 700s 内喷了 180g); 粉剂组成: 30%CaO—30%FeO—40% 中型燃料; 密度:  $\rho_m = 7.0, \rho_s = 3.0; k_m = 0.4, k_s = 0.2; G_{CO} = 0.3 \times 10^{-3} \text{ mol/mm}^2 \cdot \text{s}; A = 500 \text{ mm}^2; C = 0.35 \times 10^{-4} \text{ mol/mm}^3; E_s = 10^{11}, E_p = 10^8, E_s = 0.015, E_{pe} = 500$ 。铁水成分:  $[\%C] = 4.5, [\%P] = 0.1, [\%S] = 0.04, [\%Si]_{\text{渣}} = 0.34, [\%Si]_{\text{中}} = 0.13, [\%Si]_{\text{基}} = 0.02$ ; 时间步长: 开始  $0.61\text{s} \rightarrow 0.05\text{s} \rightarrow 1\text{s}$ 。

## 参 考 文 献

- 1 魏寿昆. 冶金过程热力学. 上海: 上海科学技术出版社, 1980
- 2 韩其勇. 冶金过程动力学. 北京: 冶金工业出版社, 1987
- 3 陈襄武. 钢铁冶金物理化学. 北京: 冶金工业出版社, 1990
- 4 黄希祐. 钢铁冶金原理. 北京: 冶金工业出版社, 1990
- 5 李文超. 冶金与材料物理化学. 北京: 冶金工业出版社, 2001